Chemical Library

ZEITSCHRIFT
FÜR
PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN 'T HOFF

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN† · K. CLUSIUS · C. WAGNER

ABTEILUNG A:

CHEMISCHE THERMODYNAMIK · KINETIK
ELEKTROCHEMIE · EIGENSCHAFTSLEHRE

191. BAND HEFT 4 OKTOBER 1942

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT
BECKER & ERLER KOM.-GES., LEIPZIG

Der Bezugspreis beträgt pro Band RM. 26.80

Printed in Germany

...mik. Chem. (A)

Über die Beweglichkeit des Wasserstoffions in Wasser—Dioxan-Gemischen[1]).

Von

Hermann Hartmann.

(Mit 9 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 27. 6. 42.)

Nach einer Diskussion der Möglichkeiten zur experimentellen Prüfung der HÜCKELschen Theorie der anomalen Beweglichkeit des Wasserstoffions in wässeriger Lösung wird aus den Grundannahmen dieser Theorie eine Beziehung für die Beweglichkeit des Wasserstoffions in Mischlösungsmitteln hergeleitet. Zur Prüfung dieser Beziehung wurden Messungen von Zähigkeiten, Dielektrizitätskonstanten und Leitfähigkeiten an dem System Wasser—Dioxan—Chlorwasserstoff ausgeführt. Die Ergebnisse stimmen qualitativ mit der Theorie überein. Eine Ergänzung der Untersuchung durch Überführungsmessungen erübrigte sich, da die in der folgenden Arbeit dargestellte Untersuchung zwingende Argumente gegen die Richtigkeit der HÜCKELschen Annahmen erbrachte.

1. Vorstellungen über den Wanderungsmechanismus der Wasserstoffionen in wässeriger Lösung.

Das Wasserstoff- und das Hydroxylion nehmen hinsichtlich ihrer Beweglichkeit in wässeriger Lösung eine Sonderstellung unter allen Ionen ein. Die Absolutwerte der Beweglichkeiten sind außergewöhnlich hoch und die Werte der Temperaturkoeffizienten der Beweglichkeit ungewöhnlich niedrig. Bei der Anwendung der bekannten hydrodynamischen Modellvorstellung für die Ionenwanderung ergeben sich entsprechend den hohen Beweglichkeiten zu kleine Ionenradien.

Schon frühzeitig wurden für die Erklärung dieser Anomalitäten Vorstellungen über besondere Wanderungsmechanismen der in Rede stehenden Ionen herangezogen, so etwa von H. DANNEEL[2]), HANTZSCH und CALDWELL[3]) und LORENZ[4]). Diese Autoren nehmen in Anlehnung an alte Anschauungen von GROTTHUS das Auftreten von Austauschprozessen an, wie sie etwa durch die Gleichung

$$H_3O^+ + H_2O \rightarrow H_2O + H_3O^+$$

gekennzeichnet werden können. HANTZSCH[3]) glaubte seine Hypothese

[1]) D 30. [2]) H. DANNEEL, Z. Elektrochem. 11 (1905) 249. [3]) A. HANTZSCH und K. S. CALDWELL, Z. physik. Chem. 58 (1907) 575. [4]) R. LORENZ, Z. physik. Chem. 73 (1907) 252.

dadurch stützen zu können, daß er zeigen konnte, daß in verschiedenen Lösungsmitteln jeweils die dem Lösungsmittel eigenen (durch Dissoziation der Lösungsmittelmoleküle entstehenden) Ionen eine besonders große Beweglichkeit besitzen. Jedoch sind die Schlüsse, die HANTZSCH aus seinen Meßergebnissen gezogen hat, nach WALDEN[1]) nicht stichhaltig.

Die erste quantitative Fassung der Austauschypothese, die allerdings in einigen nicht unwesentlichen Punkten von den Auffassungen der genannten Autoren abweicht, stammt von E. HÜCKEL[2]). Die Grundgedanken der HÜCKELschen Rechnungen sind:

In Wasser sind Wasserstoffionen mit Wassermolekülen verbunden als Hydroxoniumionen H_3O^+ vorhanden. Es finden fortwährend Übergänge von Wasserstoffionen von Hydroxoniumionen zu benachbarten Wassermolekülen statt, die dadurch selbst zu Hydroxoniumionen werden.

Beim Anlegen eines elektrischen Feldes werden sich

1. die Hydroxoniumionen in Bewegung setzen und eine konstante Geschwindigkeit erreichen, die sich nach dem STOKESschen Ansatz errechnen läßt.

2. Beim Anlegen des Feldes werden weiterhin die Hydroxoniumionen, weil sie ihre freie Ladung exzentrisch tragen, eine Ausrichtung erfahren, die, wenn keine Übergänge von Wasserstoffionen stattfinden würden, zu einer Richtungsverteilung führen müßte, die durch eine LANGEVIN-Funktion zu beschreiben wäre. Dieser endgültige Ausrichtungszustand, der je nach der Höhe der Temperatur mehr oder weniger weitgehend wäre, wird jedoch nie vollständig erreicht, weil er durch die Übergänge der Wasserstoffionen laufend wieder abgebaut wird. Im Mittel wird sich deshalb ein Ausrichtungszustand einstellen, der unter Zugrundelegung der Theorie der BROWNschen Rotationsbewegung berechenbar ist und der sich um so mehr dem LANGEVINschen Ausrichtungszustand nähert, je größer die mittlere Lebensdauer der Hydroxoniumionen ist. Da von HÜCKEL der Ablauf des Übergangsprozesses eines Wasserstoffions zu einem benachbarten Wassermolekül als unabhängig vom äußeren Feld angesehen wird, werden gerade infolge der Ausrichtung der Hydroxoniumionen relativ mehr Wasserstoffionen in Richtungen übergehen, die einer positiven

[1]) P. WALDEN, Z. Elektrochem. **26** (1920) 72. [2]) E. HÜCKEL, Z. Elektrochem. **34** (1928) 546.

Bewegungskomponente in Richtung des äußeren Feldes entsprechen, als umgekehrt. Durch die Ausrichtungs- und Übergangsprozesse kommt also ein zusätzlicher Wasserstoffionenstrom in Richtung des Feldes zustande. Die quantitative Durchführung der geschilderten Gedankengänge ergibt nach HÜCKEL für die Gesamtbeweglichkeit des Wasserstoffions den Ausdruck:

$$u = \frac{e}{6\pi\eta a} + \frac{eb}{2kT}\,\frac{\varepsilon+2}{3}\left(\frac{\mathfrak{v}}{N}\right)^{1/3}\frac{1}{\tau+\Theta} \quad \text{mit } \Theta = \frac{8\pi\eta a^3}{kT}. \tag{1}$$

Dabei bedeutet

e die Protonenladung,
a den Radius des in erster Näherung als kugelförmig angenommenen Hydroxoniumions,
η den Koeffizienten der inneren Reibung des Wassers,
ε die Dielektrizitätskonstante des Wassers,
b die Entfernung des gebundenen Wasserstoffions vom geometrischen Mittelpunkt des Hydroxoniumions,
$\mathfrak{v}$ das Molvolumen des Wassers,
N die LOSCHMIDTsche Zahl,
τ die mittlere Lebensdauer der Hydroxoniumionen.

Da der Wert von τ von der HÜCKELschen Theorie nicht geliefert wird, kann mit der angegebenen Beziehung der Absolutwert der Beweglichkeit nicht berechnet werden. Eine experimentelle Prüfung der Theorie ist deshalb direkt nicht möglich. Auch eine Prüfung der Theorie auf die Weise, daß festgestellt wird, ob bei Variation der die Beweglichkeit bestimmenden Größen die Variation der Beweglichkeit richtig wiedergegeben wird, ist nicht möglich. Unabhängig variierbar ist von den bestimmenden Größen nur die Temperatur, von der aber auch die Größe τ in wiederum unbekannter Weise abhängt.

Augenblicklich ist also die Situation des Problems, die H. ULICH[1]) eingehend diskutiert hat, so, daß die HÜCKELsche Theorie bisher weder eindeutig bestätigt noch widerlegt werden konnte.

2. Ausdehnung der HÜCKELschen Theorie der anomalen Beweglichkeit der Wasserstoffionen auf Mischlösungsmittel.

Um die noch ausstehende experimentelle Prüfung der HÜCKELschen Theorie durchführen zu können, untersuchen wir hier zunächst, welche Folgerungen sich aus den HÜCKELschen Grundannahmen für

[1]) H. ULICH, Hand- und Jahrbuch der chemischen Physik 6 II, S. 177ff.

die Beweglichkeit des Wasserstoffions in binären Mischlösungsmitteln, deren eine Komponente Wasser ist, ergeben.

Da die im folgenden dargestellte experimentelle Untersuchung an dem System Wasser—Dioxan durchgeführt wurde, fassen wir auch hier schon das spezielle System Wasser—Dioxan ins Auge. Allgemein läßt sich über die in Wasser—Dioxan-Säuregemischen vorhandenen Ionenarten sagen: Die vorhandenen Wasserstoffionen haben prinzipiell die Möglichkeit, sich entweder mit Wassermolekülen zu Hydroxoniumionen oder mit Dioxanmolekülen zu Dioxaniumionen $C_4H_8O_2 \cdot H^+$ zu verbinden. Da nach allgemeiner chemischer Erfahrung die Protonenaffinität des Wassermoleküls sehr viel größer ist als die der Äthermoleküle (zu denen das Dioxanmolekül gehört), kann angenommen werden, daß in Wasser—Dioxan-Chlorwasserstoffgemischen, die weniger als die Hälfte Dioxan enthalten, die vorhandenen Wasserstoffionen ausschließlich in der Form von Hydroxoniumionen vorhanden sein werden. Wir werden die theoretische Ableitung also unter dieser vereinfachenden Annahme durchführen.

Wie in dem von HÜCKEL betrachteten Fall des reinen Wasser wird sich die Beweglichkeit des Wasserstoffions in dem Mischlösungsmittel nach HÜCKEL aus zwei Anteilen zusammensetzen. Der eine Anteil entspricht der STOKESschen Wanderung des ganzen Hydroxoniumions. Der zweite Anteil wird ebenso wie im Fall des reinen Wassers als Lösungsmittel durch Zusammenwirken von Ausrichtung und Übergang zustandekommen. Die Gesamtbeweglichkeit muß also auch in diesem Fall durch die HÜCKELsche Beziehung (1) dargestellt werden. Dabei bedeuten jetzt aber η und ε die entsprechenden Werte für die Wasser—Dioxan-Mischung. Außerdem ist für das Molvolumen v des Wassers der entsprechende Wert für die Mischung einzusetzen. Es gilt offensichtlich

$$v_M = v \frac{c_W}{c_M},$$

wenn c_W und c_M die Konzentration des Wassers im reinen Wasser und in der Mischung bedeuten. Eine besondere Diskussion erfordert der Wert der mittleren Lebensdauer der Hydroxoniumionen im Dioxan—Wasser-Gemisch. Diese mittlere Lebensdauer wird offensichtlich von der Zahl der in der Nachbarschaft eines Hydroxoniumions befindlichen Wassermoleküle abhängen. Wir machen den plausiblen Ansatz

$$\tau_M = \tau \frac{c_W}{c_M},$$

der ähnlich auch in der Reaktionskinetik flüssiger Systeme[1]) mit Erfolg verwendet wird. Der Ausdruck für die Beweglichkeit des Wasserstoffions in den Gemischen lautet dann:

$$u_M = \frac{e}{6\pi\eta_M a} + \frac{eb}{2kT}\,\frac{\varepsilon_M + 2}{3}\left(\frac{v}{N}\right)^{1/3}\frac{\left(\frac{c_W}{c_M}\right)^{1/3}}{\tau\left(\frac{c_W}{c_M}\right) + \Theta_M}. \qquad (1')$$

Daß die hier vorgenommene Übertragung der HÜCKELschen Beziehung zu Recht geschieht, läßt sich durch explizite Ableitung der Beziehung (1′) an Hand der HÜCKELschen Rechnung zeigen. Diese Ableitung ist aber trivial, und wir begnügen uns mit der gegebenen mehr formalen Ableitung.

3. Ausführung der Versuche.

Wie in Abschnitt 2 schon erwähnt, haben wir an dem System Wasser—Dioxan—Chlorwasserstoff Messungen ausgeführt, um die Richtigkeit der abgeleiteten Beziehung (1′) zu prüfen. Die Ausführung der Versuche wird in diesem Abschnitt beschrieben.

a) Reinigung und Reinheitsprüfung der verwendeten Stoffe.

Wasser: Das für alle Messungen verwendete Wasser wurde unter Zusatz von Kaliumpermanganat destilliert. Das Produkt dieser ersten Destillation wurde unmittelbar anschließend einer zweiten Destillation unterworfen. Diese zweite Destillation wurde in einem ganz aus Quarzgut gebauten Destillationsapparat unter Abschluß von der atmosphärischen Luft durchgeführt. Die Beheizung des Quarzdestillationsapparates geschah durch einen mit Quarzmantel versehenen Tauchsieder. Das Destillat wurde in einem 3-*l*-Kolben aus Quarzgut aufgefangen und jeweils sofort verbraucht.

Zur Prüfung der Reinheit des gewonnenen Wassers wurde die spezifische Leitfähigkeit verschiedener Proben bestimmt. Die gemessenen Werte hatten die Größenordnung 10^{-7}.

Dioxan: Als Ausgangsprodukt wurde Dioxan purissimum (Merck) verwendet. Das Präparat wurde mit Kaliumsulfat versetzt, 2 Wochen aufbewahrt und anschließend destilliert. Verwendet wurde die mittlere Fraktion, die zwei Drittel der eingesetzten Gesamtmenge betrug. Bei dieser ersten Destillation wurde ein Kühlerrohr aus Quarz verwendet, das am aufsteigenden Teil eine Heizwicklung trug, die die Unterbrechung eines eventuell sich ausbildenden Flüssigkeitsfilms, durch den Salzspuren ins Destillat hätten gelangen können, bewirken sollte.

Jeweils vor der endgültigen Verwendung wurde das Dioxan im Vakuum nochmals über Natrium fraktioniert. Dazu wurde eine Kolonne mit 60 cm langer wirksamer Säule verwendet. Die Kolonne war so gebaut, daß der Dampf, nachdem

[1]) Siehe etwa MOELWYN-HUGHES, Kinetics of Reactions in Solution.

er an einer glatten geraden Austauschoberfläche hochgestiegen war, gezwungen wurde, in einem zweiten Austauschrohr wieder nach unten zu steigen, um erst von dort über eine 60 cm lange WIDMER-Spirale an das obere Ende der Kolonne zu gelangen. Die Wärmeisolierung der Kolonne geschah durch einen Luftmantel. Das gewonnene Reindioxan wurde zur Vermeidung von eventueller Oxydation durch atmosphärischen Sauerstoff zuerst unter Stickstoffatmosphäre gesetzt. Dazu wurde nach beendeter Destillation in die ganze Destillationsapparatur Stickstoff eingelassen und dann die als Kondensationsgefäße dienenden Vitreosilkolben abgenommen und sofort verschlossen.

Zur Prüfung der Reinheit des gewonnenen Dioxans wurden Messungen der spezifischen Leitfähigkeit ausgeführt. Von jeder Probe wurde einmal direkt die spezifische Leitfähigkeit bestimmt und außerdem noch im Gemisch mit derselben Menge Wasser. Die gemessenen Werte lagen zwischen 10^{-6} und 10^{-7}.

Chlorwasserstoff: Aus Natriumchlorid pro analysi und Schwefelsäure reinst wurde *HCl*-Gas hergestellt, mit konzentrierter Schwefelsäure gewaschen und dann über Kieselgel geleitet. Nach dieser Reinigung wurde das Gas in Quarzkolben in Leitfähigkeitswasser absorbiert. Es wurden Lösungen verschiedener Konzentrationen hergestellt, aus denen dann die Meßlösungen durch Verdünnen in nicht zu extremen Mischungsverhältnissen hergestellt werden konnten.

b) Ausführung der Messungen.

Es wurden Messungen von Dichten, Viscositäten, Leitfähigkeiten und Dielektrizitätskonstanten ausgeführt.

Herstellung der Mischungen: Die Lösungen, an denen Messungen ausgeführt wurden, wurden durch Mischen von Wasser, Dioxan und wässerigem Chlorwasserstoff hergestellt. Die Abmessungen der Mengen wurden durch Wiegen vorgenommen.

Dichtemessungen: Die Dichtemessungen wurden mit einem Hahnpyknometer von etwa 30 ccm Inhalt ausgeführt. Zur Temperierung des Pyknometers wurde ein Thermostat nach HÖPPLER verwendet. Die Thermometer dieses Thermostaten wurden mit einem von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt geeichten Thermometer nachgeeicht, wobei sich innerhalb der Toleranzgrenzen Übereinstimmung ergab.

Viscositätsmessungen: Die Viscositätsmessungen wurden mit einem Präzisionsviscosimeter nach HÖPPLER ausgeführt. Das Prinzip dieses Meßinstrumentes kann folgendermaßen beschrieben werden: In einem mit „optischer Genauigkeit" dimensionierten geraden Rohr von kreisförmigem Querschnitt befindet sich die Flüssigkeit, deren Viscosität gemessen werden soll. Dieses Rohr, das in justierter Stellung des Instrumentes eine definierte Neigung zur Senkrechten hat, ist von einem Heizmantel umgeben, der aus einem Umlaufthermostaten mit Thermostatenflüssigkeit gespeist wird. Die Messung geht so vor sich, daß eine Kugel, deren Radius etwas kleiner ist als der des Fallrohres, durch die Flüssigkeitssäule hindurch an der schräg gestellten Wand des Rohres hinuntergleitet. Beim Hinuntergleiten wird die Zeit gemessen, die die Kugel benötigt, um den Weg zwischen zwei auf dem Fallrohr angebrachten Marken zurückzulegen. Die Konstante der inneren Reibung ist dann dieser Zeit proportional. Bei unseren Versuchen lagen die Fallzeiten der

Kugel immer über einer Minute, so daß eine genügend genaue Zeitmessung gewährleistet war.

Leitfähigkeitsmessungen: Als Leitfähigkeitsgefäße wurden zwei verschiedene Zellen benutzt. Für kleine spezifische Leitfähigkeiten eine vollkommen geschlossene Zelle mit fest eingeschmolzenen Elektroden sowie zwei eingeschmolzenen Kapillarrohren zur Füllung und Entleerung. Diese ganze Zelle war in ein Temperierbad eingesetzt, das von einem Umlaufthermostaten gespeist wurde. Flüssigkeiten mit größerer spezifischer Leitfähigkeit wurden in einem U-Rohr aus Jenaer Glas gemessen, das an beiden Enden mit Schliffen versehen war, in die die durch Schliffe durchgeschmolzenen Elektroden eingesetzt wurden. Die Reproduzierbarkeit dieses Einsetzens war, wie Kontrollversuche ergeben haben, so gut, daß Meßfehler, die durch unsorgfältiges Einsetzen der Elektroden entstanden wären, jedenfalls viel kleiner gewesen wären als unvermeidliche Fehler an anderen Stellen der Messungen. Zur Temperierung des U-Rohres diente ein speziell dazu aufgebauter Thermostat mit guter Durchrührung.

Die Meßschaltung war die übliche Wechselstrombrückenschaltung. Der Brükkendraht wurde kalibriert. Als Stromquelle diente ein Summer mit hoher Tonfrequenz. Bei der Wiederholung der Messungen an den Flüssigkeiten mit größerer spezifischer Leitfähigkeit wurde als Stromquelle eine Niederfrequenzröhrengenerator verwendet, der einen Wechselstrom mit der Frequenz 1000 Hertz lieferte. Das Telephon, das als Nullstromindikator diente, war nicht direkt in den Nullstromzweig der Brücke geschaltet, sondern über einen induktiv angekoppelten Zweiröhrenverstärker. Die dadurch erreichte Verstärkung wirkte sich günstig auf die Schärfe des Tonminimums im Telephon aus.

Zu Kontrollmessungen wurde mit Erfolg nebenher eine Philips-Meßbrücke verwendet, die zu schnellen angenäherten Messungen von Widerständen deshalb sehr geeignet ist, weil in ihr als objektiver Nullstromanzeiger eine Kathodenstrahlröhre (magisches Auge) eingebaut ist.

Die Reproduzierbarkeit der Meßwerte war in Anbetracht der Luftempfindlichkeit des Dioxans gut. Die mittleren Abweichungen betrugen bei Gemischen, die weniger als 30 Gew.-% Dioxan enthielten, im Durchschnitt 0·2%, bei Gemischen mit mehr Dioxan bis 0·7%.

Dielektrizitätskonstantenmessungen: Der verwendete Flüssigkeitsmeßkondensator war aus Glas gebaut. In dem eigentlichen Flüssigkeitsgefäß, das von einem Temperiermantel umgeben war, befanden sich, durch Glasfüße in ihrer Stellung festgehalten, zwei konzentrische Hohlzylinder als Kondensatorplatten. Der Temperierbadmantel wurde aus einem Umlaufthermostaten mit Thermostatenflüssigkeit gespeist.

Die Messungen wurden in folgender Weise ausgeführt: In die zwei Zweige einer Nernstschen Brückenschaltung, in der ein Röhrengenerator mit der Brückenschaltung 1000 Hertz als Wechselstromquelle diente, wurden einerseits der Meßkondensator und andererseits ein veränderlicher verlustfreier Kondensator mit in Serie geschaltetem selbstinduktionsfreiem Widerstand eingeschaltet. Durch Verändern des Kondensators und des Widerstandes wurden die Ohmschen und die Blindwiderstände der Brücken aufeinander abgestimmt, bis die beiden Nullstrombedingungen erfüllt waren. Darauf wurde der veränderliche Kondensator allein mit

einem verlustfreien Normalkondensator in derselben Brückenschaltung verglichen und so der zu ermittelnde Kapazitätswert gemessen.

Die Eichung des erwähnten Flüssigkeitskondensators geschah mit Äthylalkohol, Nitrobenzol und Wasser als Eichflüssigkeiten.

4. Ergebnisse der Versuche.

Es wurden im einzelnen folgende Versuche ausgeführt:

Es wurden die Dichten der Wasser—Dioxan-Mischungen über den ganzen Mischungsbereich in Schritten von 10 Mol-% in dem Temperaturbereich zwischen +20° und +70° C in Schritten von 10° bestimmt. Die Ergebnisse sind in Abb. 1 in Form von Kurven wiedergegeben.

Es wurden die Konstanten der inneren Reibung der Wasser—Dioxan-Mischungen über den ganzen Mischungsbereich in Schritten von 10 Mol-% in dem Temperaturbereich zwischen +20° und +70° C in Schritten von 10° bestimmt. Die Ergebnisse sind in Abb. 2 in Form von Kurven wiedergegeben. Die Messungen wurden zweimal durchgeführt. Die Abweichungen lagen innerhalb der durch die Zeitmeßfehler gegebenen Grenzen.

Es wurden die Dielektrizitätskonstanten der Wasser—Dioxan-Mischungen über den ganzen Mischungsbereich in Schritten von 10 Mol-% und jeweils über den Temperaturbereich von +20° bis +70° C in Schritten von 10° bestimmt. Die Ergebnisse sind in Abb. 3 in Form von Kurven wiedergegeben.

Es wurden die Äquivalentleitfähigkeiten von Chlorwasserstoff in Wasser—Dioxan-Gemischen für unendliche Verdünnung bei verschiedenen Mischungsverhältnissen von Wasser und Dioxan und jeweils bei verschiedenen Temperaturen bestimmt. Dazu war es nötig, für jedes von sieben verschiedenen Mischungsverhältnissen Wasser—Dioxan (0 bis 60 Mol-% in Schritten von je 10 Mol-%) folgende Messungen auszuführen:

Die Äquivalentleitfähigkeiten von verdünnten Lösungen von Chlorwasserstoff in dem jeweiligen Dioxan—Wasser-Gemisch, und zwar für fünf verschiedene Chlorwasserstoffkonzentrationen, wurden gemessen. Für jedes dieser Gemische wurden die Äquivalentleitfähigkeitsmessungen bei fünf verschiedenen Temperaturen zwischen 20° und 60° C ausgeführt. Die Ergebnisse sind zum Teil auf den Abb. 4 bis 7 in Form von Kurven wiedergegeben.

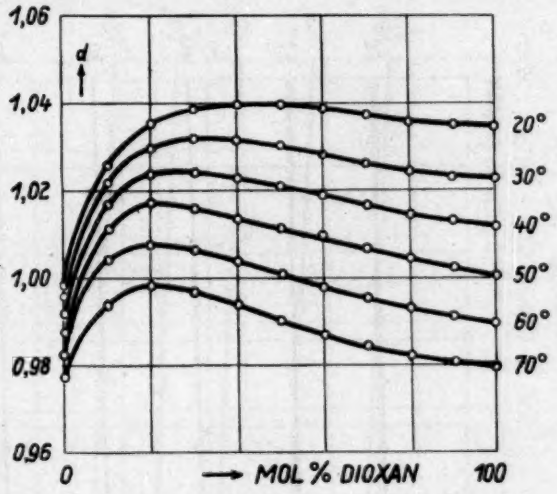


Abb. 1. Dichten der Wasser—Dioxan-Mischungen.

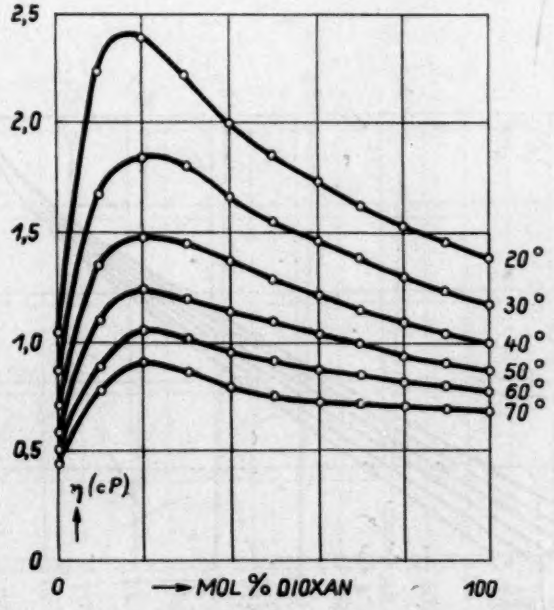


Abb. 2. Konstanten der inneren Reibung der Wasser—Dioxan-Mischungen.

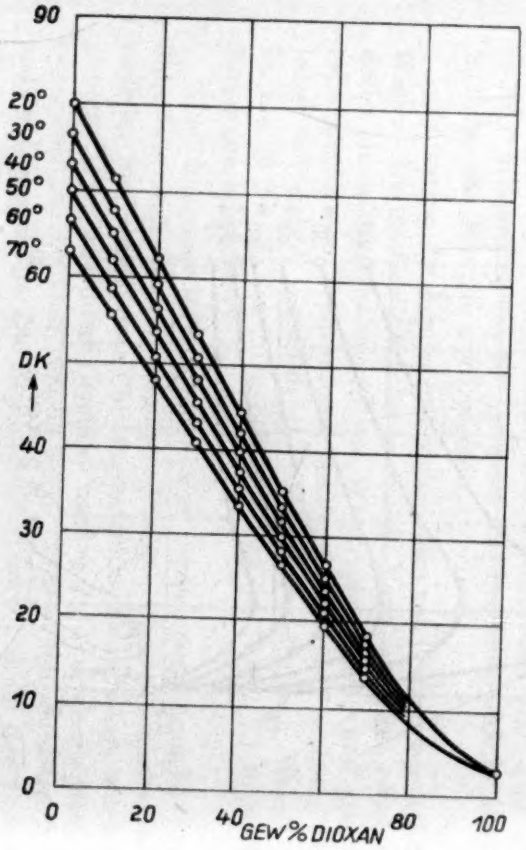


Abb. 3. Dielektrizitätskonstanten der Wasser—Dioxan-Mischungen.

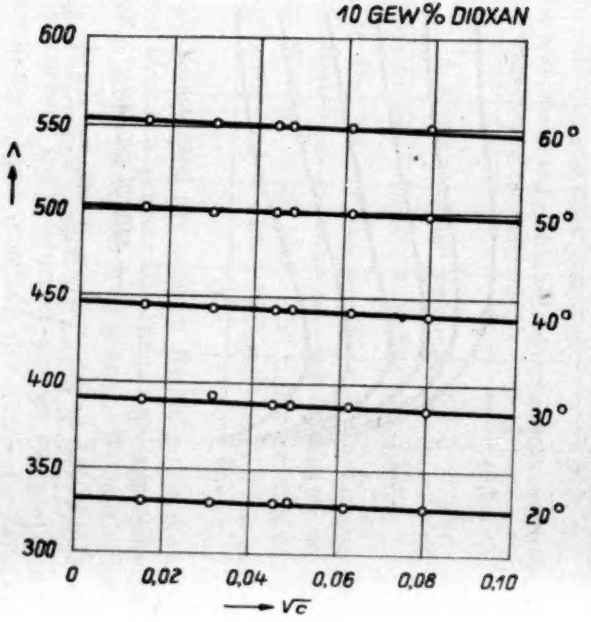


Abb. 4.

Mischungen.

Abb. 4.

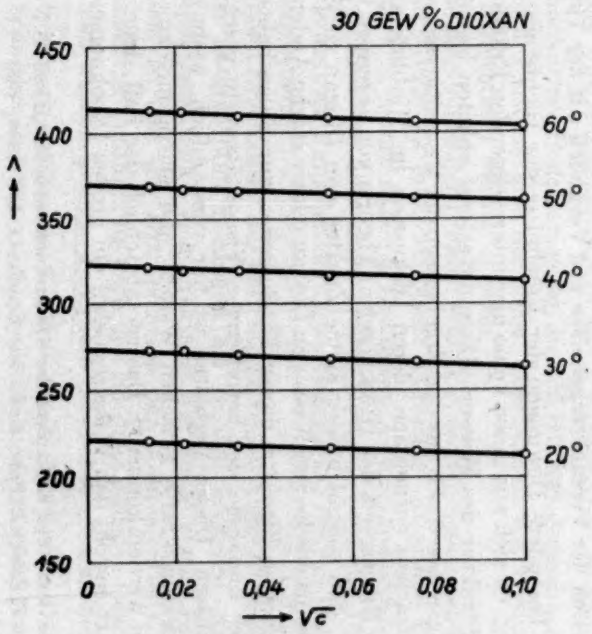


Abb. 5.

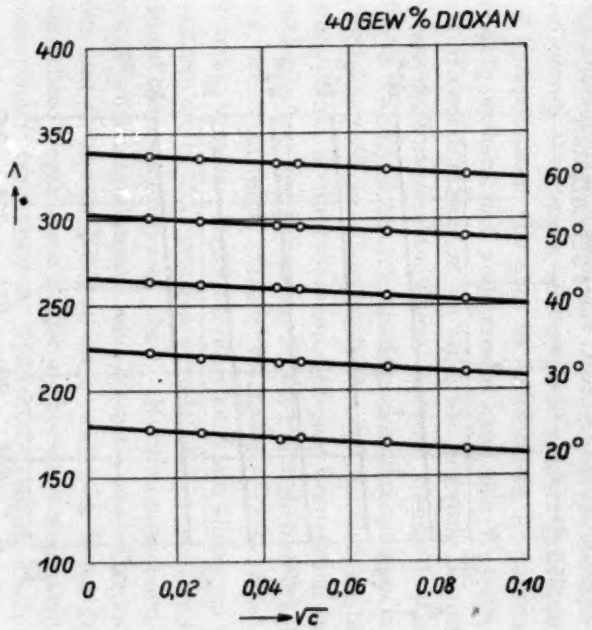


Abb. 6.

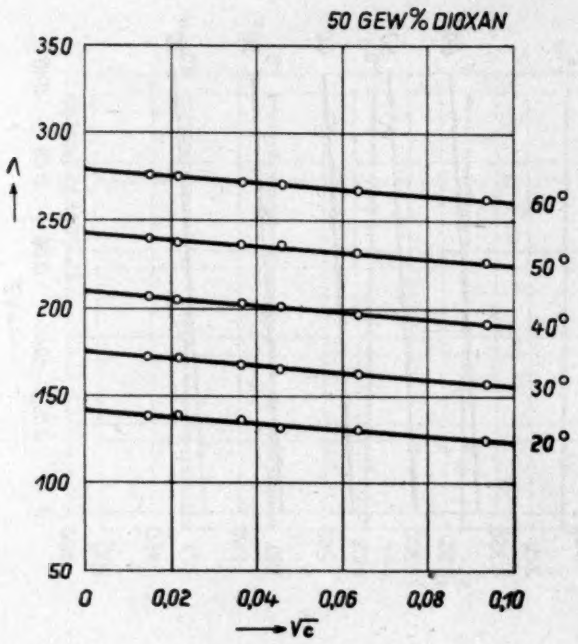


Abb. 7.

5. Diskussion der Versuchsergebnisse und Vergleich mit der Theorie.

Eine besondere Diskussion der Ergebnisse der Dichtemessungen ist unnötig, da sich aus ihnen keine hier interessierenden Erkenntnisse über die Struktur des Wasser—Dioxan-Systems ableiten lassen.

Dagegen lassen sich aus den Ergebnissen der Viscositätsmessungen einige Tatsachen entnehmen, deren Diskussion im Hinblick auf die Frage der Richtigkeit der HÜCKELschen Theorie von Interesse ist. Es zeigt sich, daß sowohl relativ kleine Zusätze von Dioxan zu Wasser wie umgekehrt solche von Wasser zu Dioxan relativ starke Änderungen der molekularen Struktur dieser Flüssigkeiten zur Folge haben, wie sie aus der Zunahme der betreffenden Viscositätswerte geschlossen werden müssen. Dieses Verhalten ist nur verständlich, wenn starke Wechselwirkungskräfte zwischen Wasser- und Dioxanmolekülen angenommen werden können[1]). Das ist tatsächlich der Fall, denn einerseits besitzt sowohl das Wassermolekül ein großes Dipolmoment, als

[1]) Siehe auch die Ergebnisse der Ultrarotuntersuchungen von C. N. CARTWRIGHT und J. ERRERA, Proc. Roy. Soc. London A **154** (1936) 138.

auch das Dioxanmolekül zwei mit starken Dipolmomenten versehene Gruppen, deren Wirkungen sich zwar in großen Entfernungen vom Molekül kompensieren, die aber in molekularen Entfernungen praktisch einzeln wirken, und andererseits kann das Wassermolekül sowohl als Wasserstoffdonator als auch als Acceptor bei der Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen wirken, während das Dioxanmolekül die Fähigkeit besitzt, als doppelter Acceptor zu wirken und so ein Brückenglied zwischen zwei Wassermolekülen zu bilden. Insgesamt erscheint also die zwischenmolekulare Vernetzung in Wasser—Dioxan-Gemischen gegenüber den reinen Flüssigkeiten erhöht zu sein.

Aus dem Auftreten starker Wechselwirkungskräfte in reinem Wasser und in Wasser—Dioxan-Gemischen kann allerdings noch nicht ohne weiteres der Schluß gezogen werden, daß in solchen Gemischen vorhandene Wasserstoffionen bzw. Hydroxoniumionen ebenfalls Wasserstoffbrückenbindungen mit Wasser- oder Dioxanmolekülen eingehen und ihrer von HÜCKEL angenommenen freien Drehbarkeit verlustig gehen. Gegen diese Folgerung sprechen wenigstens ultrarotspektroskopische Ergebnisse an Elektrolytlösungen, nach denen die starken Felder in der Nachbarschaft der Ionen stark depolymerisierend auf das umgebende Wasser wirken[1]). Nach neueren ultrarotspektroskopischen Ergebnissen[2]) scheint allerdings dieser Effekt bei Lösungen von Wasserstoffionen nicht nachweisbar zu sein, so daß tatsächlich ernste Bedenken gegen die von HÜCKEL gemachte Annahme der freien Existenz und der freien Drehbarkeit der Hydroxoniumkomplexe erhoben werden müssen.

Die Ergebnisse der Dielektrizitätskonstantenmessungen bedürfen, da diese Werte als makroskopische Parameter in unsere Beziehung eingehen (1′), keiner näheren Diskussion. Bemerkenswert ist die gefundene Linearität über einen großen Bereich, wenn die Dielektrizitätskonstante als Funktion der Gewichtsprozente Dioxan bzw. Wasser aufgetragen wird.

Zu den Ergebnissen der Leitfähigkeitsmessungen ist festzustellen, daß die untersuchten Lösungen bis zu den höchsten gemessenen Dioxankonzentrationen sich praktisch wie ideale starke Elektrolyte verhalten, so daß die Extrapolation der Äquivalentleitfähigkeiten auf unendliche Verdünnung nach den für diese gültigen Gesetzen vorgenommen werden konnte. Innerhalb der Fehlergrenzen bestand bei

[1]) SUHRMANN und BREYER, Z. physik. Chem. (B) **20** (1933) 17.
[2]) SUHRMANN und BREYER, Z. physik. Chem. (B) **23** (1933) 193.

allen untersuchten Gemischen ein linearer Zusammenhang zwischen Äquivalentleitfähigkeit und Wurzel aus der Konzentration des gelösten Elektrolyten.

Jetzt ist noch zu diskutieren, welchen Einfluß die Anwesenheit von Dioxaniumionen auf die Leitfähigkeitsverhältnisse an dem untersuchten System haben kann. Durch die Anwesenheit solcher Ionen wird zunächst einmal, da diese Ionen ja auch an dem Wasserstoffionenleitfähigkeitsprozeß teilnehmen, eine Vergrößerung des gesamten Wasserstoffionenstroms bedingt sein. Es bestehen nämlich nicht nur Übergangsmöglichkeiten von Wasserstoffionen, die an Wassermoleküle gebunden sind, auf andere Wassermoleküle, sondern darüber hinaus auch noch Möglichkeiten des Übergangs von Wasserstoffionen von Dioxaniumionen zu Dioxanmolekülen und zu Wassermolekülen und außerdem solche von Hydroxoniumionen zu Dioxanmolekülen. Diese wegen der geringen Konzentration der Dioxaniumionen nur geringfügige Erhöhung der Gesamtäquivalentleitfähigkeit wird jedoch durch einen gegenteiligen Effekt wieder ausgeglichen. Wie nämlich aus der HÜCKELschen Formel zu ersehen ist, ist der von den Übergangs- und Ausrichtprozessen der Dioxaniumionen herrührende Anteil der Gesamtleitfähigkeit wegen des größeren Radius des Dioxaniumions relativ kleiner als der entsprechende Anteil, der von den Ausricht- und Übergangsprozessen bei Hydroxoniumionen herrührt. Insgesamt kann also die Anwesenheit von Dioxaniumionen tatsächlich vernachlässigt werden.

Um nun den Vergleich unserer experimentellen Resultate mit der Theorie durchführen zu können, haben wir in Abb. 8 die auf unendliche Verdünnung extrapolierten Äquivalentleitfähigkeiten als Funktion des Dioxangehaltes des Lösungsmittels und der Temperatur aufgetragen. Außerdem haben wir in Abb. 9 die aus unserer theoretischen Beziehung (1′) errechneten Äquivalentleitfähigkeitsanteile des Wasserstoffions ebenfalls als Funktion des Dioxangehaltes des Lösungsmittels und der Temperatur aufgetragen. Schon ein oberflächlicher Vergleich der beiden Kurvenscharen läßt erkennen, daß die HÜCKELsche Theorie den experimentell gefundenen steilen Abfall der Gesamtäquivalentleitfähigkeit des *HCl* zu erklären vermag. Es ist nämlich zu bedenken, daß der vom Chlorion herrührende Anteil der Äquivalentleitfähigkeit des *HCl* nur einen kleinen Bruchteil der Gesamtäquivalentleitfähigkeit ausmacht und daß wir deshalb schon unsere experimentellen Resultate zum Vergleich heranziehen können,

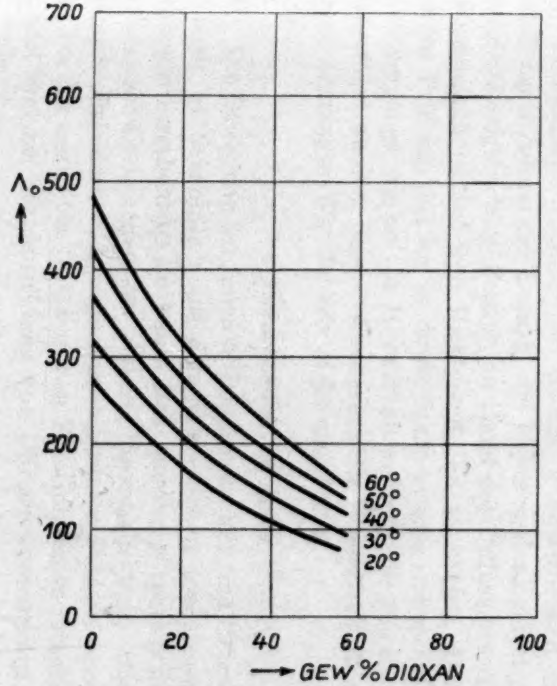


Abb. 8. Äquivalentleitfähigkeiten des Chlorwasserstoffs für unendliche Verdünnung in Wasser—Dioxan-Gemischen.

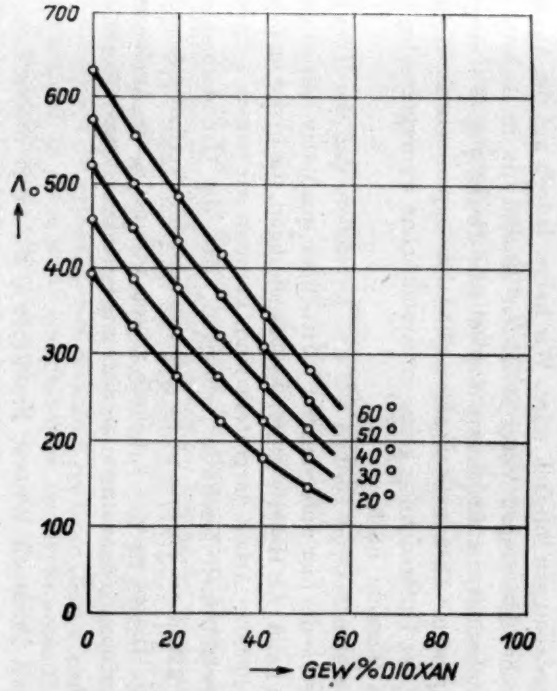


Abb. 9. Äquivalentleitfähigkeiten des Wasserstoffions in Wasser—Dioxan-Gemischen nach der weitergeführten HÜCKELschen Theorie.

obgleich ein quantitativer Vergleich erst nach Ausführung von Überführungsmessungen möglich wäre. Wir haben jedoch auf die Ausführung solcher Messungen Verzicht leisten müssen, da in Anbetracht der Unsicherheit der für unsere theoretische Beziehung (1′) wesentlichen Annahme über die Stoßzahlen eine solche experimentelle Weiterführung der Untersuchung keine im wesentlichen weitergehenden Ergebnisse gebracht hätte.

Zusammenfassend können wir also feststellen, daß die HÜCKELsche Theorie die hier untersuchten Verhältnisse qualitativ befriedigend erklären kann. An Hand weiterer Untersuchungen, die in der an dieser Stelle folgenden Arbeit dargestellt sind, konnten wir jedoch trotzdem den einwandfreien Nachweis erbringen, daß die Grundannahmen der HÜCKELschen Theorie nicht den tatsächlichen Verhältnissen entsprechen. Dieses weitere Ergebnis schien uns auch die Ausführung von Überführungsmessungen an dem untersuchten System überflüssig zu machen.

Herrn Professor WULFF, Frankfurt a. M., unter dessen Leitung diese Arbeit ausgeführt wurde, bin ich für seine ständige Anteilnahme und seine wertvollen Anregungen zu großem Dank verpflichtet.

Frankfurt a. M., Institut für Physikalische Chemie.

Über den Wanderungsmechanismus des Wasserstoffions in wässeriger Lösung und sein Verhalten bei Diffusionsprozessen[1]).

Von

Hermann Hartmann.

(Mit 1 Abbildung im Text.)

(Eingegangen am 27. 6. 42.)

Es wird aus den Grundannahmen der Hückelschen Theorie der anomalen Beweglichkeit des Wasserstoffions in wässeriger Lösung die vollständige Nernstsche Bewegungsgleichung für das Wasserstoffion hergeleitet. Die Prüfung dieser Bewegungsgleichung an Hand experimenteller Daten über Diffusionsprozesse, an denen Wasserstoffionen beteiligt sind, ergibt Differenzen, die weit außerhalb der Fehlergrenzen der experimentellen Bestimmungen liegen. Daraus wird der Schluß gezogen, daß die Frage, ob die Grundannahmen der Hückelschen Theorie richtig sind, zu verneinen ist. Schließlich wird auf einen von Wulff und Hartmann diskutierten Wanderungsmechanismus hingewiesen.

Einleitung.

Wie im folgenden gezeigt werden soll, besteht die Möglichkeit, die Hückelsche Theorie[2]) der anomalen Beweglichkeit des Wasserstoffions in wässeriger Lösung, die bisher weder eindeutig widerlegt oder bestätigt werden konnte, an Hand des Diffusionsverhaltens des Wasserstoffions auf ihre Richtigkeit hin zu prüfen. Das Ergebnis dieser Prüfung, das wir an dieser Stelle vorausnehmen, ist, daß Ausrichtvorgänge, wie sie von Hückel als wesentlicher Zug seiner Theorie eingeführt werden, bei der Wanderung der Wasserstoffionen in wässeriger Lösung in Wirklichkeit nicht stattfinden.

1. Theoretische Ableitung.

Die Bewegung der Ionen in Potentialfeldern und Konzentrationsfeldern ist bekanntlich aus den Nernstschen Ionenbewegungsgleichungen errechenbar. So lassen sich aus ihnen speziell die Wanderungsgeschwindigkeiten in reinen Potentialfeldern, reinen Konzentrationsfeldern und in zusammengesetzten Feldern errechnen, wie sie bei der normalen Diffusion von Elektrolyten in reinem Lösungsmittel und bei der Ausbildung von Diffusionspotentialen vorliegen.

[1]) D 30. [2]) E. Hückel, Z. Elektrochem. **34** (1928) 546.

Wir schreiben hier die NERNSTschen Gleichungen in der Form:

$$w_i = \frac{K_i^P + K_i^E}{R_i} \quad (i = 1, 2, \ldots, 3). \tag{1}$$

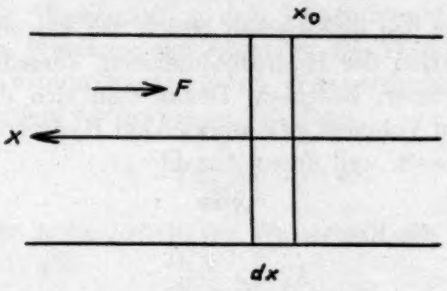
Für jede der in der Lösung anwesenden Ionenarten gilt eine solche Gleichung. Darin bedeutet K_i^P die von dem einseitigen osmotischen Drucküberschuß herrührende, auf ein Ion der i-ten Sorte wirkende Kraft, K_i^E die von dem angelegten Feld auf ein Ion der i-ten Sorte ausgeübte Kraft und R_i die Reibungskraft, die von der umgebenden Flüssigkeit auf ein bewegtes Ion der i-ten Sorte ausgeübt wird.

Wie sich gezeigt hat, braucht bei normalen Ionen nicht unterschieden zu werden zwischen den Reibungskräften, die auftreten, falls das Ion sich in einem reinen Potentialfeld oder in einem reinen Konzentrationsfeld befindet. Beide Kräfte sind identisch und können in gleicher Weise durch den STOKESschen hydrodynamischen Ansatz gut dargestellt werden. Deshalb ist für normale Ionen die Verwendung der NERNSTschen Gleichungen in der angeschriebenen Form zulässig. Wenn wir aber die Verhältnisse bei Wasserstoffionen untersuchen wollen, so ist es nicht von vornherein selbstverständlich, daß einem Wasserstoffion, das sich in einem reinen Potentialfeld bewegt, dieselbe Reibungskraft entgegengesetzt wird wie einem, das sich in einem reinen Konzentrationsfeld bewegt. Eine qualitative Überlegung zeigt nämlich schon, daß der von dem Zusammenwirken der Ausricht- und Übergangsprozesse herrührende Beweglichkeitsanteil[1]), der bei der Wanderung in einem reinen Potentialfeld nach HÜCKEL zu dem normalen STOKESschen Anteil hinzukommt, bei der Wanderung eines Hydroxoniumions in einem reinen Konzentrationsfeld nicht auftreten kann, weil hier das für das Inkrafttreten dieses Mechanismus nötige richtende Feld fehlt. Freilich werden die vor sich gehenden Übergangsprozesse zweifellos einen zusätzlichen Anteil der Beweglichkeit auch in diesem Fall verursachen, doch wird dieser wegen der Abwesenheit des richtenden Feldes eine voraussichtlich andere Form haben als der entsprechende HÜCKELsche Anteil. Um diese Verschiedenheit von vornherein formelmäßig berücksichtigen zu können, schreiben wir für das Wasserstoffion die NERNSTsche Bewegungsgleichung in der abgeänderten Form:

$$w = \frac{K^P}{R^P} + \frac{K^E}{R^E}. \tag{2}$$

[1]) Siehe die zitierte HÜCKELsche Arbeit.

Die genaue Form dieser Gleichung wollen wir jetzt ableiten. Dazu betrachen wir folgende Anordnung:



In einem geraden Rohr R vom Querschnitt q befinde sich Wasser, in dem außer anderen Ionen Wasserstoffionen gelöst seien. Hinsichtlich der Wasserstoffionen bestehe längs der Rohrachse X, die gleichzeitig die Koordinatenachse des im folgenden verwendeten Koordinatensystems ist, ein Konzentrationsgefälle, und zwar sei die Konzentration am rechten Ende des Rohres (kleinere x) höher. Außerdem herrsche längs des Rohres ein elektrisches Feld F, das die Wasserstoffionen nach rechts zu bewegen suche. Wir betrachten dann speziell den Fall, daß ein durch das Rohr von rechts nach links fließender Wasserstoffionenstrom stationär ist, daß also die Wasserstoffionenkonzentration und damit auch das Gefälle dieser Konzentration an jedem Ort zeitlich konstant ist. Dieser Fall ist etwa bei der stationären Diffusion einer Säure, bei der die Wasserstoffionen den Anionen vorauseilen, realisiert.

Wir betrachten nun die in der Zeichnung angedeutete, bei $x = x_0$ liegende Schicht von der Dicke dx. In dieser Schicht befindet sich dauernd die gleiche Anzahl Hydroxoniumionen. Das folgt, obwohl von diesen Hydroxoniumionen dauernd welche abwandern und welche in die Schicht neu einwandern, aus der Annahme, daß der Strömungsprozeß stationär erfolgt. Unter der Einwirkung des Konzentrationsgefälles und des elektrischen Feldes, die bei x_0 herrschen, werden die in unserer Schicht befindlichen ganzen Hydroxoniumionen mit einer Geschwindigkeit w_1 wandern, die mit Hilfe des Stokesschen Ansatzes errechenbar ist.

Dazu müssen wir die Kraft kennen, die im Mittel auf ein Hydroxoniumion ausgeübt wird. Die auf den Querschnitt q wirkende, von

dem einseitigen osmotischen Überdruck herrührende Kraft ist bekanntlich:

$$-q\frac{d\pi}{dx}dx. \tag{3}$$

Dabei soll π den osmotischen Druck der Wasserstoffionen und c die Konzentration der Hydroxoniumionen, ausgedrückt in Ionen pro Kubikzentimeter, bedeuten. Denkt man sich diese Kraft auf sämtliche in dem Volumen qdx anwesenden Hydroxoniumionen verteilt, so erhält man, weil deren Anzahl

$$c_0 q dx \tag{4}$$

ist, auf ein Ion die Kraft:

$$K_0 = -\frac{1}{c_0}\frac{d\pi}{dx}. \tag{5}$$

Der Index soll hier und im folgenden anzeigen, daß die betreffenden Größen für $x = x_0$ gelten. Nun ist aber

$$\pi = ckT \tag{6}$$

und damit erhalten wir schließlich für die vom einseitigen osmotischen Überdruck herrührende, auf ein Ion wirkende Kraft den Ausdruck

$$K_0 = -\frac{kT}{c_0}\left(\frac{dc}{dx}\right)_0. \tag{7}$$

Für die auf ein Hydroxoniumion wirkende elektrostatische Kraft gilt

$$K = -eE, \tag{8}$$

so daß wir insgesamt für die auf ein Ion wirkende Kraft erhalten:

$$\overline{K} = -eE - \frac{kT}{c_0}\left(\frac{dc}{dx}\right)_0. \tag{9}$$

Die entgegengerichtete Reibungskraft ist

$$R = 6\pi\eta a, \tag{10}$$

und damit wird die Geschwindigkeit w_1 nach STOKES:

$$w_1 = \frac{\overline{K}}{R} = -\frac{eE + \frac{kT}{c_0}\left(\frac{dc}{dx}\right)_0}{6\pi\eta a}. \tag{11}$$

Zu dieser Wanderungsgeschwindigkeit w_1 kommt nun noch ein Anteil w_2 hinzu, der von den Übergangsprozessen der Wasserstoffionen herrührt. Um diesen Anteil zu erhalten, überlegen wir:

In der von uns betrachteten Schicht sei die Richtungsverteilung der darin enthaltenen Hydroxoniumionen durch die Verteilungsfunktion $f(\vartheta)$ angegeben. ϑ bezieht sich dabei auf ein Kugelflächenkoordinatensystem, dessen Ursprung im Mittelpunkt eines Wassermoleküls liegt und dessen Achse in Richtung des elektrischen Feldes

liegen soll. $f(\vartheta)$ sei dann folgendermaßen erklärt:

$$2\pi f(\vartheta)\sin\vartheta\,d\vartheta \tag{12}$$

soll die Wahrscheinlichkeit dafür sein, daß in einem bestimmten Augenblick ein Wasserstoffion dem Winkelbereich $2\pi\sin\vartheta\,d\vartheta$ um ein bestimmtes Wassermolekül angehört. Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß mit einem bestimmten Wassermolekül überhaupt ein Wasserstoffion verbunden ist, ist dann:

$$f_0 = 2\pi\int_0^{\pi} f(\vartheta)\sin\vartheta\,d\vartheta, \tag{13}$$

wo für f_0, wenn n die Anzahl der Wassermoleküle pro Volumeinheit der Schicht ist, gilt:

$$f_0 = \frac{c}{n}. \tag{14}$$

Die Verteilungsfunktion $f(\vartheta)$, die wir, da sie für die Schicht bei $x = x_0$ gelten soll, mit dem Index x_0 versehen: $f_{x_0}(\vartheta)$: muß offenbar, da wir stationäre Strömungsverhältnisse vorausgesetzt hatten, stationär sein, d. h. sie darf nicht von der Zeit abhängen. In ein bestimmtes Winkelelement

$$dw = 2\pi\sin\vartheta\,d\vartheta \tag{15}$$

müssen also in jedem Zeitelement ebensoviel Wasserstoffionen ein- als austreten. Da dieses Ein- und Austreten einerseits durch Drehungen (Dr) der Hydroxoniumkomplexe und andererseits durch Übergänge von Wasserstoffionen ($\dot{U}$) erfolgen kann, muß also gelten:

$$\frac{\partial f x_0}{\partial t} = \left(\frac{\partial f x_0}{\partial t}\right)_{Dr} + \left(\frac{\partial f x_0}{\partial t}\right)_{\dot{U}} = 0. \tag{16}$$

Für die von der Drehung herrührende Änderung der Verteilungsfunktion können wir den von HÜCKEL in seiner Ableitung benutzten Ausdruck aus der Theorie der BROWNschen Rotationsbewegung übernehmen. Es ist also:

$$\left(\frac{\partial f x_0}{\partial t}\right)_{Dr} = \mu\left\{\frac{1}{\sin\vartheta}\frac{\partial}{\partial\vartheta}\left(\sin\vartheta\frac{\partial f x_0}{\partial\vartheta}\right) + \xi\frac{1}{\sin\vartheta}\frac{\partial}{\partial\vartheta}\left(f_{x_0}\sin^2\vartheta\right)\right\}. \tag{17}$$

Dabei stehen μ und ξ als Abkürzungen für

$$\mu = \frac{8\pi\eta a^3}{kT}. \tag{18}$$

$$\xi = -\frac{eEb}{kT}\frac{\varepsilon+2}{3}. \tag{19}$$

Die Buchstaben haben die Bedeutung:

e = die Protonenladung,

a = Radius des in erster Näherung als kugelförmig angenommenen Hydroxoniumions,

η = Koeffizient der inneren Reibung des Wassers,

ε = Dielektrizitätskonstante des Wassers,
b = Entfernung des gebundenen Wasserstoffions vom geometrischen Mittelpunkt des Hydroxoniumions,
v = Molvolumen des Wassers,
N = LOSCHMIDTsche Zahl,
τ = mittlere Lebensdauer der Hydroxoniumionen.

Wesentlich anders als bei HÜCKEL ist aber im vorliegenden Fall

$$-\left(\frac{\partial f x_0}{\partial t}\right)_U$$

zu berechnen.

Die Änderung der Verteilungsfunktion f_{x_0} mit der Zeit infolge der Wasserstoffionenübergänge setzt sich zusammen aus der weggehenden Wasserstoffionenzahl in jeder Richtung weniger der ankommenden Wasserstoffionenzahl. Wenn ν die Häufigkeit ist, mit der im Mittel ein bestimmtes Wasserstoffion sein Wassermolekül wechselt, dann ist die weggehende Anzahl nach HÜCKEL gegeben durch

$$\nu f_{x_0}(\vartheta) \tag{19}$$

Die Anzahl der ankommenden Wasserstoffionen ist prinzipiell genau zu berechnen, aber für sie ist an Stelle von f_{x_0} die Verteilungsfunktion der Schicht maßgebend, in der das Hydroxoniumion liegt, von dem das ankommende Proton herkommt. Wir müssen deshalb zunächst untersuchen, welche Form die Verteilungsfunktion für x-Werte hat, die in naher Umgebung von x_0 liegen. Wir bedenken dazu, daß der Gesamtstrom, weil er als stationär vorausgesetzt ist, nicht von x abhängt, und daß sich deshalb die Abhängigkeit der Verteilungsfunktionen, die für nahe bei x liegende Schichten gelten, von ϑ in erster Näherung nicht von der der für x_0 geltenden Verteilungsfunktion unterscheiden wird. Wir setzen also:

$$f_x(\vartheta) = k(x) f_{x_0}(\vartheta). \tag{20}$$

Aus (13) und (14) erhalten wir die beiden Beziehungen:

$$c_x = 2\pi n k(x) \int_0^\pi f_{x_0}(\vartheta) \sin\vartheta \, d\vartheta. \tag{21}$$

$$c_{x_0} = 2\pi n \int_0^\pi f_{x_0}(\vartheta) \sin\vartheta \, d\vartheta. \tag{22}$$

aus denen zusammen mit (20) für $k(x)$ resultiert:

$$k(x) = \frac{c_x}{c_{x_0}} = 1 + \frac{1}{c_{x_0}} \left(\frac{dc}{dx}\right)_0 (x - x_0). \tag{23}$$

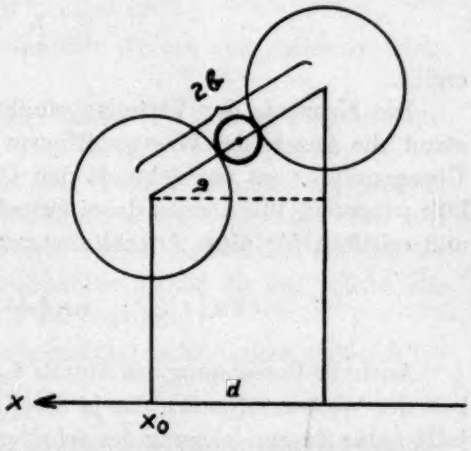
Wir haben damit für $f_{x_0}(\vartheta)$ den Ausdruck erhalten:

$$f_x(\vartheta) = \left\{1 + \frac{1}{c_0}\left(\frac{dc}{dx}\right)_0 (x - x_0)\right\} f_{x_0}(\vartheta). \tag{24}$$

Die Zahl der ankommenden Wasserstoffionen ist dann:

$$v f_{x_0 - d}(\vartheta + \pi),$$

wenn d der Betrag des Abstandes von der Ebene x_0 ist, den die Ebene hat, in der der geometrische Mittelpunkt des Hydroxoniumkomplexes liegt, von dem ein Wasserstoffion hergegeben wird. Das Minuszeichen rührt daher, daß wir die Achse des Kugelflächenkoordinatensystems zusammenfallen ließen mit der Feldrichtung, die ihrerseits wieder mit der negativen Achse unseres Rohrkoordinatensystems nach Voraussetzung zusammenfällt. Die Beziehung zwischen d, dem Abstand b eines an ein Wassermolekül gebundenen Wasserstoffions von dem geometrischen Mittelpunkt dieses Moleküls und dem Übergangswinkel ϑ ist aus der obenstehenden Figur ablesbar zu:



$$d = 2b \cos \vartheta. \tag{25}$$

Damit erhalten wir insgesamt für $\left(\frac{\partial f x_0}{\partial t}\right)_v$:

$$\left(\frac{\partial f x_0}{\partial t}\right)_v = -v\left[f_{x_0}(\vartheta) - f_{x_0}(\vartheta + \pi)\left\{1 - \frac{1}{c_0}\left(\frac{dc}{dx}\right)_0 2b \cos \vartheta\right\}\right]. \tag{26}$$

Aus (26), (17) und (16) ergibt sich dann für $f_{x_0}(\vartheta)$ die Differentialgleichung:

$$\left.\begin{aligned} &\frac{1}{\sin \vartheta}\frac{\partial}{\partial \vartheta}\left(\sin \vartheta \frac{\partial f x_0}{\partial \vartheta}\right) + \xi \frac{1}{\sin \vartheta}\frac{\partial}{\partial \vartheta}\left(f_{x_0} \sin^2 \vartheta\right) \\ &\quad - \alpha\left[f_{x_0}(\vartheta) - f_{0x}(\vartheta + \pi)\left\{1 - \frac{1}{c_0}\left(\frac{dc}{dx}\right)_0 2b \cos \vartheta\right\}\right] = 0 \end{aligned}\right| \tag{27}$$

mit:

$$\alpha = \frac{\nu}{\mu}.$$

In der Gleichung (27) sind ξ und

$$\psi = \frac{1}{c_0}\left(\frac{dc}{dx}\right)_0 b \tag{28}$$

gegen Eins kleine Zahlen; letzteres deshalb, weil es den kleinen Faktor b enthält. Wir setzen die Lösung von (27) deshalb als Potenzreihe nach ξ an und vernachlässigen alle Glieder, die Produkte der Art $\xi\psi$, ξ^2, ψ^2 und höhere Potenzen von ξ und ψ enthalten:

Als Resultat erhalten wir:

$$f_{x_0}(\vartheta) = A\left[1 + \frac{\xi - a\psi}{1+a}\cos\vartheta\right]. \tag{29}$$

A ist eine Konstante, deren Wert sich mit Hilfe von (13) zu

$$A = \frac{f_0}{4\pi} \tag{30}$$

ergibt.

Die Kenntnis der Verteilungsfunktion $f_{x_0}(\vartheta)$ setzt uns nun instand, die Anzahl der Wasserstoffionen zu berechnen, die infolge der Übergangsprozesse pro Sekunde den Querschnitt eines Wassermoleküls passieren. Wir können dabei formal genau wie HÜCKEL vorgehen und erhalten für diese Anzahl sinngemäß:

$$2\pi \int_0^{2/\pi} \left(\frac{\partial f x_0}{\partial \vartheta}\right)_{Dr} \sin\vartheta\, d\vartheta = \frac{f_0}{2}\frac{\xi - \psi}{\tau + \Theta}. \tag{31}$$

Auch die Berechnung des Anteils w_2 der Wanderungsgeschwindigkeit der Wasserstoffionen, die ja das Ziel unserer Ableitung war, ist jetzt unter Zugrundelegung des erhaltenen Ausdrucks (31) ganz analog der HÜCKELschen Rechnung möglich.

$$w_2 = \frac{1}{2}\left(\frac{v}{N}\right)^{1/3}\frac{1}{\tau + \Theta}\left\{-\frac{Eeb}{kT}\frac{\varepsilon+2}{3} - \frac{1}{c_0}\left(\frac{dc}{dx}\right)_0 b\right\}. \tag{32}$$

Jetzt kennen wir einmal den Anteil w_1 der Wanderungsgeschwindigkeit der Wasserstoffionen, der von der Wanderung der ganzen Hydroxoniumkomplexe herrührt [siehe Gleichung (11)], und andererseits den Anteil w_2, der von dem Wirken der Ausricht- und Übergangsprozesse herrührt [siehe Gleichung (32)]. Damit ergibt sich für die Gesamtwanderungsgeschwindigkeit:

$$\left.\begin{aligned} w = w_1 + w_2 = {} & \frac{-eE - \dfrac{kT}{c_0}\left(\dfrac{dc}{dx}\right)_0}{6\pi\eta a} \\ & + \frac{1}{2}\left(\frac{v}{N}\right)^{1/3}\frac{1}{\tau+\Theta}\left\{-\frac{Eeb}{kT}\frac{\varepsilon+2}{3} - \frac{1}{c_0}\left(\frac{dc}{dx}\right)_0 b\right\}, \end{aligned}\right\} \tag{33}$$

oder wenn wir anders zusammenfassen:

$$\left.\begin{aligned} w = {} & -\left\{\frac{1}{6\pi\eta a} + \frac{1}{2}\left(\frac{v}{N}\right)^{1/3}\frac{1}{\tau+\Theta}\frac{b}{kT}\frac{\varepsilon+2}{3}\right\} eE \\ & -\left\{\frac{1}{6\pi\eta a} + \frac{1}{2}\left(\frac{v}{N}\right)^{1/3}\frac{1}{\tau+\Theta}\frac{b}{kT}\right\}\frac{kT}{c_0}\left(\frac{dc}{dx}\right)_0. \end{aligned}\right\} \tag{34}$$

Wenn wir bedenken, daß nach (7) und (8) die Ausdrücke

$$-eE \quad \text{und} \quad -\frac{kT}{c_0}\left(\frac{dc}{dx}\right)_0$$

in (34) die auf die Ionen wirkenden Kräfte darstellen, dann sehen wir, daß die beiden Klammerausdrücke

$$\left\{\frac{1}{6\pi\eta a}+\frac{1}{2}\left(\frac{v}{N}\right)^{1/3}\frac{1}{\tau+\Theta}\frac{b}{kT}\frac{\varepsilon+2}{3}\right\} \tag{35}$$

und

$$\left\{\frac{1}{6\pi\eta a}+\frac{1}{2}\left(\frac{v}{N}\right)^{1/3}\frac{1}{\tau+\Theta}\frac{b}{kT}\right\} \tag{36}$$

nach (2) die Bedeutung von reziproken Werten von „effektiv wirksamen Reibungskräften" haben.

(35) und (36) sind bis auf den Faktor $(\varepsilon+2)/3$ im zweiten Summanden von (35) gleich gebaut. Daß sie nicht völlig gleich sind, bestätigt die Richtigkeit der zu Beginn dieses Abschnitts angestellten qualitativen Überlegung, die bekanntlich ergeben hatte, daß auf Wasserstoffionen, die sich in einem reinen Konzentrationsfeld bewegen, größere effektive Reibungskräfte wirken als auf solche, die sich in einem rein elektrischen Feld bewegen.

Weiterhin ist zu unserem Ergebnis (34) zu bemerken, daß sich für

$$\left(\frac{dc}{dx}\right)_0 = 0,$$

also für den Fall, daß sich Wasserstoffionen in einem rein elektrischen Feld bewegen, unsere Beziehung (34) — wie natürlich zu erwarten ist — zur HÜCKELschen Beziehung vereinfacht.

2. Vergleich der Ergebnisse der theoretischen Ableitung mit experimentellen Daten.

Nachdem wir jetzt in Gestalt von (34) die vollständige NERNSTsche Bewegungsgleichung für Wasserstoffionen vor uns haben, können wir untersuchen, ob diese aus den HÜCKELschen Grundannahmen hergeleitete Gleichung die experimentellen Tatsachen über Wanderung von Wasserstoffionen in elektrischen und Konzentrationsfeldern und in gemischten Feldern beschreiben kann oder zu ihnen in Widerspruch steht.

Wir wollen im folgenden diese Prüfung auf die nachstehend genannten experimentellen Tatsachengebiete erstrecken:

a) Die Wanderung von Wasserstoffionen in rein elektrischen Feldern, z. B. bei der normalen Elektrolyse von Säuren.

b) Die Diffusion von Säuren in reinem Wasser.

c) Die Diffusion von Säuren in konzentrierten Lösungen eines ihrer Salze.

d) Die Diffusionspotentiale zwischen zwei verschieden konzentrierten Lösungen derselben Säure.

a) Wenn Wasserstoffionen in rein elektrischen Feldern wandern, wird

$$\left(\frac{dc}{dx}\right)_0 = 0,$$

und (34) vereinfacht sich dann zu der HÜCKELschen Beziehung:

$$w = -\left\{\frac{1}{6\pi\eta a} + \frac{1}{2}\left(\frac{v}{N}\right)^{1/3}\frac{1}{\varepsilon+\Theta}\frac{b}{kT}\frac{\varepsilon+2}{3}\right\}eE. \tag{37}$$

(37) kann, wie HÜCKEL in seiner Arbeit gezeigt hat, die aus Leitfähigkeits- und Überführungsmessungen errechneten Wanderungsgeschwindigkeiten des Wasserstoffions im rein elektrischen Feld richtig wiedergeben.

b) Bei der Diffusion von Säuren in reinem Wasser findet bekanntlich zunächst ein Vorauseilen der Wasserstoffionen vor den Anionen statt, bis im stationären Fall das durch dieses Vorauseilen entstandene Feld so groß geworden ist, daß infolge der Wirkung dieses Feldes Wasserstoffionen und Anionen gleich schnell wandern.

Die Diffusionskonstante der Säure können wir dann folgendermaßen berechnen: Wir schreiben die NERNSTsche Bewegungsgleichung auch für das Anion an:

$$w^- = \frac{1}{6\pi\eta a^-}\left\{eE - \frac{kT}{c_0}\left(\frac{dc}{dx}\right)_0\right\} \tag{38}$$

und setzen w und w^- einander gleich

$$w = w^-. \tag{39}$$

Wenn wir jetzt aus (34) und (38) in (39) einsetzen, erhalten wir:

$$-(\Phi + X\Psi)eE - (\Phi + X)\frac{kT}{c_0}\left(\frac{dc}{dx}\right)_0 = \Phi^- eE - \Phi^- \Delta \tag{40}$$

mit den Abkürzungen

$$\Phi = \frac{1}{6\pi\eta a}, \tag{41a}$$

$$X = \frac{1}{2}\left(\frac{v}{N}\right)^{1/3}\frac{1}{\varepsilon+\Theta}\frac{b}{kT}, \tag{41b}$$

$$\Psi = \frac{\varepsilon+2}{3}, \tag{41c}$$

$$\Phi^- = \frac{1}{6\pi\eta a^-}, \tag{41d}$$

$$\Delta = \frac{kT}{c_0}\left(\frac{dc}{dx}\right)_0. \tag{41e}$$

Aus (40) rechnen wir eE aus und setzen den erhaltenen Ausdruck in (38) oder in (34) ein. Dadurch erhalten wir:

$$w = w^- = -\Phi^- \frac{2\Phi + X(1+\Psi)}{\Phi^- + \Phi + X\Psi} \frac{kT}{c_0} \left(\frac{dc}{dx}\right)_0. \tag{42}$$

Dann ist aber die Diffusionskonstante der Säure nach Definition:

$$D = \Phi^- \frac{2\Phi + X(1+\Psi)}{\Phi^- + \Phi + X\Psi} kT. \tag{43}$$

Jetzt haben wir eine Beziehung erhalten, die wir unmittelbar mit experimentellen Daten vergleichen können. Wir ziehen zum Vergleich die folgenden Daten von Öholm über Diffusionskonstantenmessungen in Wasser heran, die von Eucken[1]) angegeben werden:

Substanz	Exp.	D (18° C) th.
NaCl	1·170	1·173
KCl	1·466	1·460
LiCl	1·000	0·994
KJ	1·460	1·467
HCl	2·324	2·431
KOH	1·903	2·109
NaOH	1·432	1·558

In der mit exp. überschriebenen Spalte sind die gemessenen Werte der Diffusionskonstanten der angegebenen Stoffe eingetragen. In der Spalte „th." sind Werte angegeben, die für die Diffusionskonstanten der betreffenden Stoffe unter Benutzung der normalen Nernstschen Bewegungsgleichung errechnet sind, die aus Leitfähigkeits- und Überführungsmessungen gewonnen wurden. Der aufgeführte Wert 2·431 für *HCl* wurde also unter der Annahme errechnet, daß die Beweglichkeit des Wasserstoffions in reinen elektrischen und in reinen Konzentrationsfeldern gleich ist. Der Ableitung wurde demnach an Stelle von Gleichung (34) eine andere Beziehung, die der normalen Nernstschen Bewegungsgleichung entspricht und die in unserer Schreibweise:

$$w = -(\Phi + X\Psi)eE - (\Phi + X\Psi)\frac{kT}{c_0}\left(\frac{dc}{dx}\right)_0 \tag{44}$$

[1]) Siehe A. Eucken, Grundriß der physikalischen Chemie, 4. Aufl, S. 533, Anm. 1.

lautet, zugrunde gelegt. Aus (44) und (38) ergibt sich aber für die Diffusionskonstante

$$D_0 = 2\,\frac{\Phi^-(\Phi + X\Psi)}{\Phi^- + (\Phi + X\Psi)}\,kT. \tag{45}$$

Dieser Ausdruck stimmt, wie wir aus der Tabelle ersehen, mit dem gemessenen Ausdruck für *HCl* so gut überein wie die für die übrigen angegebenen Stoffe errechneten Diffusionskonstanten mit den experimentellen Werten. Unser aus den Grundannahmen der Hückelschen Theorie konsequent abgeleiteter Ausdruck (43) unterscheidet sich von (45). Es besteht also eine Diskrepanz zwischen der Hückelschen Theorie und dem Experiment. Um die Größenordnung der Diskrepanz abschätzen zu können, beachten wir, daß etwa für 18° C annähernd gilt:

$$\Psi X \approx 4\Phi, \tag{46a}$$

$$\Phi^- \approx \Phi, \tag{46b}$$

$$\Psi = \frac{\varepsilon + 2}{3} \approx 27. \tag{46c}$$

Bilden wir jetzt das Verhältnis

$$\eta_D = \frac{D}{D_0}, \tag{47}$$

so erhalten wir mit den Werten (46) für η_D den Wert

$$\eta_D = 0{\cdot}6, \tag{48}$$

d. h. mit anderen Worten: Die konsequente Berücksichtigung der Hückelschen Grundannahmen bei der Ableitung der Diffusionskonstanten von Säuren liefert Werte, die mit dem Faktor 0·6 zu klein sind. Wir bemerken dazu nur noch, daß solche großen Abweichungen weit außerhalb der Fehlergrenzen der Diffusionskonstantenbestimmungen liegen. Ihr Auftreten spricht gegen die Hückelsche Theorie.

c) Bei der Diffusion einer Säure in einer konzentrierten Lösung eines ihrer Salze, die wir jetzt betrachten wollen, diffundiert bekanntlich praktisch nur das Wasserstoffion. Wir können deshalb in (34) $E = 0$ setzen und erhalten:

$$w = -(\Phi + X)\,\frac{kT}{c_0}\left(\frac{dc}{dx}\right)_0. \tag{49}$$

Dann ist nach Definition der Diffusionskonstante des Wasserstoffions

$$D_H = (\Theta + X)\,kT. \tag{50}$$

Wenn wir aber nicht auf Grund der Beziehung (34) die Diffusionskonstante berechnen, sondern wieder die normale Nernstsche Bewegungsgleichung (1) zugrunde legen, in der die Annahme gleicher

Beweglichkeit im elektrischen und im Konzentrationsfeld steckt, so erhalten wir als Diffusionskonstante:

$$D_{H_0} = (\Theta + X\,\Psi) kT. \tag{51}$$

Die Experimente[1]) bestätigen wiederum Beziehung (51) und nicht die konsequent aus den HÜCKELschen Annahmen hergeleitete Beziehung (50). Zur Abschätzung der Diskrepanzen bilden wir wieder einen Quotienten:

$$\eta_{D_H} = \frac{D_H}{D_{H_0}}, \tag{52}$$

und erhalten mit (46):

$$\eta_{D_H} = 0{\cdot}23. \tag{53}$$

Hier sind die Diskrepanzen also noch weit größer als in dem unter b betrachteten Fall.

d) Zuletzt leiten wir aus (34) und (38) in bekannter Weise die zwischen zwei Säurelösungen verschiedener Konzentration bestehende (Diffusions-) Potentialdifferenz ab und erhalten:

$$\Delta P_{12} = -\frac{kT}{e} \ln \frac{c_1}{c_2} \frac{\Phi^- - (\Phi + X)}{\Phi^- + (\Phi + X\Psi)}, \tag{54}$$

während sich unter Zugrundelegung der normalen NERNSTschen Bewegungsgleichung (1) ergibt:

$$\Delta P_{12_0} = -\frac{kT}{e} \ln \frac{c_1}{c_2} \frac{\Phi^- - (\Phi + X\Psi)}{\Phi^- + (\Phi + X\Psi)}. \tag{55}$$

Auch hier tritt also eine Differenz zwischen der experimentell bestätigten Beziehung (55) und der aus den HÜCKELschen Grundannahmen hergeleiteten Beziehung (54) auf. Wir bilden den Quotienten:

$$\eta_P = \frac{\Delta P_{12}}{\Delta P_{12_0}}, \tag{56}$$

und erhalten mit (49)

$$\eta_P = 0{\cdot}04 \tag{57}$$

Hier sind also die Diskrepanzen ganz besonders hoch.

Es sollten die Diffusionspotentiale danach praktisch verschwinden, was nicht der Fall ist.

3. Schlußfolgerungen.

Aus den in Abschnitt 2 dargestellten Tatsachen ist die Folgerung zu ziehen, daß offensichtlich die HÜCKELsche Theorie der anomalen Beweglichkeit des Wasserstoffions in wässeriger Lösung den experimentellen Daten, die sich auf Diffusionsprozesse mit Beteiligung von Wasserstoffionen beziehen, nicht gerecht werden kann. Damit dürfte

[1]) A. EUCKEN, Grundriß der physikalischen Chemie, 4. Aufl., S. 533, Anm. 1.

wohl eine eindeutige Antwort auf die Frage, ob die Grundannahmen der HÜCKELschen Theorie den Tatsachen entsprechen oder nicht, gefunden sein.

Darüber hinaus kann aber aus den dargestellten Rechnungen der allgemeinere Schluß gezogen werden, daß offensichtlich jeder Wanderungsmechanismus im Widerspruch zu den normalen Diffusionseigenschaften des Wasserstoffions steht, der irgendeine Ausrichtung komplex gebauter Ionen im elektrischen Feld mit enthält.

Im Anschluß an dieses allgemeine Ergebnis ist von WULFF und HARTMANN[1]) ein Wanderungsmechanismus diskutiert worden, der den experimentellen Tatsachen besser gerecht werden kann als der HÜCKELsche.

Herrn Professor WULFF, Frankfurt a. M., unter dessen Leitung diese Arbeit ausgeführt wurde, bin ich für seine ständige Anteilnahme und seine wertvollen Anregungen zu großem Dank verpflichtet.

[1]) P. WULFF und H. HARTMANN, Z. Elektrochem. **47** (1941) 858.

Frankfurt a. M., Institut für physikalische Chemie.

Isomorphie und Polymorphie bei Barbitursäurederivaten.

Von

Maria Brandstätter.

(Mit 12 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 1. 7. 42.)

Bei Barbitursäurederivaten wurden zahlreiche Fälle von Polymorphie und Isomorphie beobachtet. Die Schmelzpunkte der instabilen Formen sind in der Regel bestimmbar. Im Kontaktpräparat ließ sich verschiedenartige Mischbarkeit, und zwar die Typen I, III, IV und V nach Roozeboom, erkennen. Die Mischkristallbildung erfolgt entweder zwischen zwei stabilen, zwei instabilen Modifikationen oder zwischen einer stabilen und einer instabilen Form (Isodimorphie). Bei Auftreten mehrerer Modifikationen überschneiden sich die betreffenden Kurvensysteme in verschiedenster Weise. Da die Umwandlungspunkte der Mischkristallisate im Kontaktpräparat ermittelt werden können, lassen sich die Schemen der betreffenden Zustandsdiagramme aufstellen. In einem Fall wurde Mischbarkeit über eine Molekülverbindung festgestellt.

Durch die von A. Kofler[1]) ausgearbeitete Kontaktmethode ist das Studium der gegenseitigen Beziehungen organischer Stoffe wesentlich erleichtert. Zur Feststellung, ob zwei Stoffe miteinander Molekülverbindungen oder Mischkristalle bilden, ist es in vielen Fällen nicht mehr notwendig, durch Serienversuche das vollständige Zustandsdiagramm aufzunehmen; die Beobachtung der Kristallisations- und Schmelzvorgänge im Kontaktpräparat kann die Frage häufig in kurzer Zeit klären.

Das Erkennen der Isomorphie gründet sich bei dieser Methode auf das orientierte Weiterwachsen der Kristallisationsfront einer Komponente in der Schmelze der zweiten Komponente als Folge der Mischkristallbildung. Die mikroskopische Beobachtung der Schmelzvorgänge sowie der entstehenden Kristallisate (neben- und hintereinander) liefert dabei Beweismittel für die Mischbarkeit bestimmter Stoffe, die über die der reinen thermischen Analyse hinausgehen. So wurde z. B. in einem Kontaktpräparat von Stilben und Dibenzyl sofort erkannt, daß die beiden Stoffe keine lückenlose Mischbarkeit nach Typus I (Roozeboom) besitzen können, wie im Schrifttum allgemein

[1]) A. Kofler, Z. physik. Chem. (A) 187 (1941); Z. Elektrochem. 47 (1941) 810. L. Kofler, Mikromethoden zur Kennzeichnung organischer Substanzen. Z. Ver. dtsch. Chem. (1942) Beih. Nr. 46.

angegeben wird. Nähere Untersuchungen ergaben, daß hier ein Fall von Isodimorphie vorliegt[1]).

Bei der Herstellung der Kontaktpräparate zum Nachweis von Mischkristallbildung ist auf eine breite Mischzone zu achten, was durch Liegenlassen auf dem warmen Heiztisch im geschmolzenen Zustand (etwa 1 Minute) erreicht wird.

Die Mischbarkeit nach Typus I und III (Roozeboom) läßt sich leicht daran erkennen, daß die von einer Seite aus geleitete Kristallisation in vollständig gleichartiger Weise zuerst die Mischzone und dann die ganze Schmelze der zweiten Komponente zum Erstarren bringt, so daß die Grenzzone in vielen Fällen überhaupt nicht oder nur an Unterschieden in der Doppelbrechung erkannt werden kann. Bei Typus IV entstehen infolge der begrenzten Mischbarkeit zwei Arten von Mischkristallen. Es hat sich bei den meisten Vertretern dieses Mischtypus gezeigt, daß zwischen den beiden Mischkristallarten eine gewisse strukturelle Ähnlichkeit besteht, der zufolge das von einer Komponente ausgehende Mischkristallisat keiminduzierend auf die zweite Art wirkt. Diese Erscheinung wäre daher geeignet, bei einer Ähnlichkeit des Habitus der Kristalle, wie es bei der untersuchten, fast immer stengelig kristallisierenden Klasse der Barbitursäurederivate der Fall ist, ein scheinbar gleichartiges „Durchwachsen" der Kristallisationsfront einer Komponente in der Schmelze der zweiten vorzutäuschen. Bei sehr langsamer Abkühlung kann aber meist der Vorgang der Keiminduktion von dem eines direkten isomorphen Fortwachsens deutlich unterschieden werden.

Gelegentlich einer mikroskopischen Analyse von Arzneimittelgemischen hatte ich im Kontaktpräparat einen Isomorphiefall bei Barbitursäurederivaten beobachtet. Da im Schrifttum über Isomorphie und Mischkristallbildung in dieser Stoffklasse nichts bekannt ist, untersuchte ich eine Anzahl von Barbitursäurederivaten bezüglich ihres Verhaltens zueinander.

Für die Untersuchungen standen ungefähr 40 Barbitursäurederivate zur Verfügung, von denen ich einen großen Teil dem Entgegenkommen des Herrn Prof. Dr. Kindler verdanke. Es zeigte sich bald, daß die Zahl der isomorphen Paare sehr groß ist, vor allem unter den zweifach substituierten mit je einem gleichen Substituenten. In der vorliegenden Arbeit konnten daher nicht alle Fälle berücksichtigt werden.

[1]) A. Kofler und M. Brandstätter, im Druck.

Es wurden 15 Substanzen ausgewählt (Tabelle 1), die an mehreren Kombinationen beteiligt sind oder einen besonderen Fall von Isomorphie darstellen. Von den Roozeboomschen Typen wurden Typus I, III, IV und V gefunden; am häufigsten waren Typus I und III vertreten.

Zur Unterstützung der Ergebnisse im Kontaktpräparat wurden ferner die Kristallisationserscheinungen an Schmelzen von Gemischen herangezogen, die in der Regel das Vorliegen einer oder zweier Phasen leicht erkennen ließen.

Barbitursäurederivate sind nach Untersuchungen des Innsbrucker Pharmakognostischen Instituts und von Reimers häufig polymorph[1]). Dieser Umstand erschwert nicht selten die völlige Klarlegung der Isomorphieverhältnisse. Im Kontaktpräparat sieht man wohl, daß zwei bestimmte Modifikationen des betreffenden Paares isomorph sind, es ist aber oft schwierig, die Schmelzpunkte der einzelnen Modifikationen festzustellen, da sich die Substanzen meist während des Erwärmens umwandeln. In folgender Tabelle der untersuchten Barbitursäurederivate sind die Schmelzpunkte der verschiedenen Modifikationen zusammengestellt.

Tabelle 1.

Äthylbutylb.	126°
Allylbutylb	129°
Äthyl-(1-Methylbutyl)-b.[2])	I 129°, II ~ 114°
Allylisobutylb.	140°
Propyl-(3-Methylbutyl)-b.[3])	I 141°, II 132°
Allylisopropylb.[4])	I 142°, II 139°, III 133°, IV ~ 130°
Äthylpropylb.[3])	I 146°, II 132°, III 112°
Dipropylbarb.[4])	I 148°, II 146°
Butylpropylb.	154°
Äthylallylb.[2])	I 160°, II 129°
Diallylbarb.	174°
Isopropyl-*n*-propylb.[3])	I 175°, II ~ 155°
Diäthylbarb.[5])	I 190°, II ~ 188°, III 183°, IV 176°
Äthylisopropylb.	204°
Benzylpropylb.	210°

[1]) R. Fischer und A. Kofler, Arch. Pharmaz. u. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **270** (1932) 207. R. Fischer, Arch. Pharmaz. u. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **270** (1932) 149. A. Kofler und R. Fischer, Arch. Pharmaz. u. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **273** (1935) 483. E. Lindpaintner, Mikrochemie **27** (1939) 21. R. Fischer, Arch. Pharmaz. u. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **277** (1939) 306. F. Reimers, Dansk Tidskrift for Farmaci **14** (1940) 145. [2]) R. Fischer, Arch. Pharmaz. u. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **277** (1939) 306. [3]) Eigene Untersuchungen. [4]) F. Reimers, Dansk Tidskrift for Farmaci **14** (1940) 145. [5]) E. Lindpaintner, Mikrochemie **27** (1939) 21.

Die mikroskopische Arbeitsweise ermöglicht es, nicht nur die Beziehungen der stabilen Formen zweier Komponenten, sondern auch das gegenseitige Verhalten instabiler Formen zu erkennen. Die folgenden Untersuchungen zeigten, daß lückenlose Mischbarkeit nach Typus I oder III einerseits stabil : stabil, andererseits stabil : instabil und instabil : instabil vorkommt. Bei einigen polymorphen Barbitursäurederivaten wurden auch zwei Reihen lückenloser Mischbarkeit beobachtet. Wenn sich die Schmelzpunktkurven solcher Mischkristallreihen schneiden, resultiert daraus für die stabilen Formen häufig eine beschränkte Mischbarkeit nach Typus IV. Da durch die Beobachtung der Schmelz- und Umwandlungsvorgänge sowie der Dreiphasengleichgewichte häufig die Bestimmung des Umwandlungspunktes möglich ist, läßt sich auf diese Weise in der Regel das Schema des Schmelzdiagrammes aufstellen (Gruppe D).

In dem Fall Äthylpropylb. : Äthyl-(1-Methylbutyl)-b. wurde das Auftreten einer Molekülverbindung beobachtet, die mit beiden Komponenten (eine davon in instabiler Form) lückenlos mischbar ist.

Alle untersuchten Barbitursäurederivate zeigten die Eigenschaft, daß ihre Schmelzen leicht unterkühlt werden können. Dabei werden sie auch bei Zimmertemperatur so viscos, daß keine Kristallbildung mehr möglich ist. Beim Wiedererwärmen treten dann zahlreiche Keimzentren auf, bei polymorphen Stoffen häufig zwei Modifikationen nebeneinander, meist in Form derbstrahliger Sphärolithe. Die Mischungen isomorpher Vertreter zeigten eine starke Verminderung der Kristallisationsgeschwindigkeit und häufig Neigung zur Auffaserung, wenn die Abkühlung nicht entsprechend langsam vorgenommen wurde. Letzere Eigenschaft ist besonders für die Beobachtung im Kontaktpräparat wichtig, weil eine Auffaserung in der Grenzzone mit einer Keiminduktion verwechselt werden könnte. Es ist daher unbedingt notwendig, das Abkühlen sehr langsam vor sich gehen zu lassen. Es genügt häufig nicht, den Heiztisch nach abgeschalteter Heizung sich selbst zu überlassen, sondern es muß das Sinken der Temperatur durch gleichzeitiges geringes Heizen noch mehr verlangsamt werden, was durch Einstellen des Widerstandes auf etwa 60° bis 80° unterhalb des Schmelzpunktes der niedriger schmelzenden Komponente erreicht wird. Es wird dadurch ein allmählicher Abfall der Temperatur um 1° in 2 Minuten möglich. Da die Bildung von Mischkristallen gegenüber der von reinen Kristallen erschwert scheint, ist es für die klare Beurteilung des Kristallisationsvorganges in der Mischzone von Vorteil,

wenn diese verhältnismäßig breit ist, so daß die Konzentration sich allmählich verschiebt. Zu rascher Abfall bewirkt ebenfalls Auffaserung der Kristallisationsfront, was zu Unklarheiten Anlaß gibt.

Man geht bei der Untersuchung am besten in folgender Weise vor. Zuerst stellt man sich ein Kontaktpräparat in der üblichen Weise her. Dann legt man es auf den Heiztisch, erwärmt, bis das ganze Präparat durchgeschmolzen ist, und kühlt sehr langsam ab, so daß das Präparat wenigstens 1 Minute im geschmolzenen Zustand verbleibt. Ist inzwischen die Temperatur unter den Schmelzpunkt der höher schmelzenden Komponente gesunken, so leitet man in dieser die Kristallisation ein, was meist durch Kratzen des Deckglasrandes erreicht werden kann. Die entstehenden stengeligen Kristalle bilden in der Regel eine schöne, parallel zur Grenzzone liegende Kristallisationsfront, deren Wachsen man während des weiteren Absinkens der Temperatur leicht verfolgen kann. Manchmal entstehen inzwischen auch in der zweiten Schmelze Kristallisationszentren. Bestehen diese aus einer instabilen, im Gegensatz zu den vollkommen mischbaren stabilen Modifikationen, nicht mischbaren Form, so kann man die Umwandlung derselben als Impfaktion durch Berührung mit den von der höher schmelzenden Komponente herkommenden Kristallen deutlich verfolgen, z. B. bei Propyl-(3-Methylbutyl)-b. (141°): Dipropylb. II 146°.

Nicht selten kann man den Kristallisationsvorgang auch von der niedriger schmelzenden Komponente aus leiten; in gewissen Fällen ist es sogar notwendig, in dieser Weise vorzugehen, da man sonst nicht genügend Klarheit über die Kristallisationsvorgänge erhält.

A. Mischkristallbildung nach Typus I.

Bei den hier angeführten Beispielen sind nur stabile Modifikationen an der Isomorphie beteiligt. Es läßt sich daher auf dem eben angeführten Wege leicht die Mischbarkeit feststellen:

1. Allylisobutylb.	140°
Äthylbutylb.	126°
2. Butylpropylb.	154°
Äthylbutylb.	126°
3. Butylpropylb.	154°
Allylbutylb.	129°
4. Propyl-(3-Methylbutyl)-b.	141°
Allylbutylb.	129°
5. Propyl-(3-Methylbutyl)-b.	141°
Äthylbutylb.	126°
6. Propyl-(3-Methylbutyl)-b.	141°
Butylpropylb.	154°
7. Diallylb.	174°
Äthylallylb.	160°

B. Mischkristallbildung nach Typus III.

Da die Minima zwischen zwei Substanzen manchmal relativ tief liegen und deshalb eine größere Unterkühlung der Schmelze nötig ist, ist es natürlich schwieriger, die Kristallisationsfront der höher schmelzenden Komponente durch die Kontaktzone durchwachsen zu lassen, ohne daß die niedriger schmelzende Substanz zu kristallisieren beginnt. Die höher schmelzende Substanz wird durch Impfen bzw. Kratzen an dem der Kontaktzone gegenüberliegenden Deckglasrand zum Erstarren gebracht und das Fortwachsen der Kristalle beobachtet. Liegt das Minimum weit unter den Schmelzpunkten der beiden Substanzen, so ist es vorteilhaft, durch Auflegen eines kalten Metallblockes auf den Heiztisch an der Seite des Kristallisates die Abkühlung von dort aus zu beschleunigen. Die Kristalle wachsen zuerst schnell bis zur Mischzone vor; in diesem Bereich nimmt die Kristallisationsgeschwindigkeit stark ab und steigt nach Durchwachsen der Mischzone wieder rasch an. Ein neuerliches Erwärmen des nun vollständig erstarrten Präparates zeigt ein vorzeitiges Schmelzen des Minimumgemisches.

Diese Arbeitsweise kann nur für Beispiele angewendet werden, wo an der Mischkristallbildung nur stabile Modifikationen oder wenigstens die stabile Form der höher schmelzenden Komponente beteiligt sind (Beispiel 1, 2, 3). Ist dagegen die höher schmelzende Komponente eine instabile Modifikation (4, 5, 6, 7, 8, 9), so nimmt man das vollständig durchgeschmolzene Präparat vom Heiztisch und legt es sofort auf einen Kühlblock. In den meisten Fällen (8, 9) kristallisiert die instabile Form aus. Das Präparat wird dann auf den inzwischen auf etwa 90° abgekühlten Heiztisch gelegt und der Kristallisationsvorgang in der Kontaktzone beobachtet. Von manchen Substanzen kristallisieren auch die instabilen Modifikationen erst beim neuerlichen Auflegen auf den warmen Heiztisch aus. Am besten bei etwa 90°, da bei höherer Temperatur die Umwandlung zu rasch einsetzt. Für den Fall, daß die niedriger schmelzende Substanz in einer instabilen Form mit der stabilen Modifikation der zweiten Komponente isomorph ist, läßt man die höher schmelzende Substanz wie üblich auf dem Heiztisch erstarren und legt das Präparat dann auf einen Kühlblock. Bei neuerlichem Auflegen des Präparates auf den auf etwa 90° abgekühlten Heiztisch sieht man dann die Kristallisationsfront durch die Mischzone durchwachsen und die ganze Schmelze zum Erstarren bringen (10, 11). Bei ansteigender Temperatur setzt die Umwandlung in die

stabile Modifikation ein. Man kann aber auch bei verhältnismäßig hohem Minimum dieses erkennen, indem man ein fertiges Präparat erst kurz vor dem Schmelzen des Minimums auf den Heiztisch bringt und beobachtet, ehe noch die Umwandlung bis zur Kontaktzone vorgeschritten ist.

Bei Beispiel 12 der Tabelle 2 bringt man am besten zuerst die Butylpropylb. durch Impfen am Heiztisch zum Erstarren und überträgt das Präparat auf ein kaltes Mikroskop, wobei man dann das einheitliche Durchwachsen der Stengel der Dipropylb. II 146° beobachten kann. Bei neuerlichem Erwärmen läßt sich die Temperatur des Minimums leicht bestimmen, da die stabile Dipropylb. sich verhältnismäßig spät bildet und träg wächst.

Tabelle 2.

1.	Allylbutylb.	129°	
	Äthylbutylb.	126°	Minimum = 121°
2.	Allylisobutylb.	140°	
	Allylbutylb.	129°	Minimum = 124°
3.	Butylpropylb.	154°	
	Allylisobutylb.	140°	Minimum = 128°
4.	Dipropylb. II	146°	
	Allylbutylb.	129°	Minimum = 120°
5.	Dipropylb. II	146°	
	Allylisobutylb.	140°	Minimum = 138°
6.	Dipropylb. II	146°	
	Äthylbutylb.	126°	Minimum = 118°
7.	Dipropylb. II	146°	
	Propyl-(3-Methyl)-b.	141°	Minimum = 126°
8.	Äthylpropylb. II	132°	
	Äthylbutylb.	126°	Minimum = 107°
9.	Äthylpropylb. II	132°	
	Allylbutylb.	129°	Minimum = 99°
10.	Allylisobutylb.	140°	
	Äthylpropylb. II	132°	Minimum = 125°
11.	Butylpropylb.	154°	
	Äthylpropylb. II	132°	Minimum = 106°
12.	Butylpropylb.	154°	
	Dipropylb. II	146°	Minimum = 136°

C. Isomorphie nach Typus IV.

Diese Art von Isomorphie erkennt man im Kontaktpräparat daran, daß das Kristallisat beim Abkühlen nicht durch die Kontaktzone wächst, sondern deutlich zwei verschiedene Kristallarten unterschieden werden können. Beim Erhitzen unterscheidet sich das Präparat von dem zweier Stoffe mit einem einfachen Eutektikum dadurch, daß die Kristalle der Mischzone später schmelzen als die reinen Kristalle der niedriger schmelzenden Substanz, d. h. diese Substanz beginnt vom Deckglasrand her gegen die Mitte zu schmelzen.

1. Benzylpropylb. 210° : Allylbutylb. 129°.

Im geschmolzenen Kontaktpräparat bringt man Benzylpropylb. durch Kratzen am Rand zum Erstarren und kühlt dann durch Auflegen von Metallwürfeln auf den Heiztisch rasch ab. Die Kristalle wachsen durch die Mischzone nicht durch, die Schmelze der Allylbutylb. läßt sich bis unter 50° unterkühlen, ohne daß Kristallisation eintritt. Nur durch Kratzen am Rande des Deckglases gelingt es, auch die zweite Substanz zum Erstarren zu bringen. Bei neuerlichem Erwärmen beginnt der Schmelzvorgang in der reinen Allylbutylb. und schreitet allmählich gegen die Mischzone vor. Der Umwandlungspunkt läßt sich bei 133° feststellen.

2. Benzylpropylb. 210° : Äthylbutylb. 126°.

Dieses Stoffpaar zeigt ähnliches Verhalten wie 1. Der Umwandlungspunkt liegt bei 135°.

D. Kombination verschiedener Typen.

Infolge des Auftretens mehrerer Modifikationen mit verschiedener Beständigkeit ergeben sich bei isomorphen Paaren Mischkristallisate, deren Schmelzkurven sich zum Teil überlagern, zum Teil in verschiedenster Art schneiden. Durch Ermittlung der Umwandlungspunkte ist man in der Lage, das Schema der gegenseitigen Beziehungen der Mischkristalle eines bekannten Stoffes aufzustellen, ohne über den Prozentgehalt der Komponenten etwas auszusagen.

1. Isopropyl-*n*-propylb. I 175° : Allylisopropylb. I 142°, Typus III, Minimum 139°.

   Isopropyl-*n*-propyl. II ~ 155° : Allylisopropylb. III 132°. Typus I.

Die beiden Schmelzkurven liegen übereinander (Abb. 1).

An einem geschmolzenen Kontaktpräparat sieht man nach Impfen mit der Isopropyl-*n*-propylb. I bei 175° die Kristalle bei fortschreitender Abkühlung durch die Kontaktzone durchwachsen. Bei neuerlichem Erwärmen schmilzt das Minimum bei 139°, die entstandene Modifikation der Allylisopropylb. bei 142°. Um die Isomorphie der instabilen Modifikationen zu sehen, wird ein vollständig geschmolzenes Präparat auf ein kaltes Mikroskop gelegt, wobei Isopropyl-*n*-propylb. II ~155° auskristallisiert und über die Mischzone in die Schmelze der Allylisopropylb. weiterwächst, deren Schmelzpunkt mit 133° festgestellt werden kann. Modifikation II der Allylisopropylb. bildet keine vollständige Mischungsreihe. Modifikation II entsteht durch Keiminduktion über I beim ersten Versuch, wenn die Temperatur rasch unter 120° sinkt.

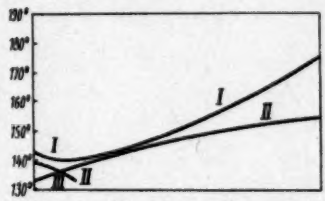


Abb. 1.

2. Benzylpropylb. 210° : Dipropylb. I 148° (Abb. 2).

Die stabilen Formen haben begrenzte Mischbarkeit nach Typus V. Die Mischungsreihe von II läßt sich wegen Unbeständigkeit der entsprechenden Form der Benzylpropylb. nicht vollständig verwirklichen. Ein Kontaktpräparat, durch Auflegen auf einen Metallblock zum Erstarren gebracht, zeigt innerhalb der Kristalle der Dipropylb. II ein Minimum von 140°. Der Umwandlungspunkt gegen Benzylpropylb. liegt bei 147°, gegen Dipropylb. I bei 143°.

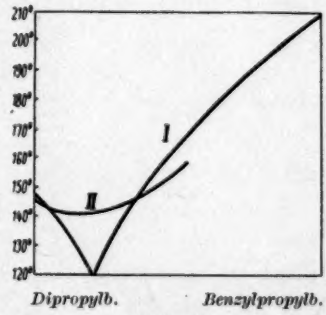


Abb. 2.

Im Bereich der Mischzone ist Dipropylb. I instabil. Erzeugt man sie in der Schmelze durch Impfen, so bildet sich bei fortschreitender Abkühlung in der Kontaktzone fast immer Modifikation II, wobei sie die bereits vorgewachsene stabile Modifikation ein Stück rückverwandelt. Gelingt es, Modifikation I ohne Umwandlung bis zur Berührung mit den Kristallen der Benzylpropylb. vorwachsen zu lassen, so kann man bei 120° ein Eutektikum beobachten.

Mischkristalle dieses Stoffpaares können daher je nach Zusammensetzung drei verschiedenen Kristallarten zugehören.

3. Äthylpropylb. I 146° : Allylisopropylb. I 142°, Typus III, Minimum = 126°.

   Äthylpropylb. II 132° : Allylisopropylb. III 133°, Typus III, Minimum = 127° (Abb. 3).

Das geschmolzene Präparat wird auf ein Mikroskop gebracht und der Kristallisationsvorgang beobachtet. Äthylpropylb. II 132° wächst in der Schmelze der Allylisopropylb. weiter. Das Minimum der beiden instabilen Modifikationen kann bei Aufschmelzen mit 127° festgestellt werden. Um das isomorphe Weiterwachsen der stabilen Modifikation zu beobachten, kann man nicht wie bei früheren Beispielen auf dem Heiztisch erkalten lassen, weil sich die Schmelze der Allylisopropylb. nicht soweit unterkühlen läßt, ohne daß eine instabile Modifikation auftritt. Durch Übertragen auf ein kaltes Mikroskop wächst nicht die stabile Modifikation weiter, sondern es entsteht durch Induktion sofort die instabile. Man läßt also hier die stabile Modifikation der niedriger schmelzenden Substanz in die Schmelze der anderen wachsen, indem man an einem Präparat, das beide Substanzen stabil enthält (durch Impfen erzeugt), die eine Komponente durch Auflegen nur dieser Seite auf den Heiztisch schmelzt und dann nach Übertragen auf ein zweites Mikroskop das Weiterwachsen beobachtet. Neuerliches Erwärmen zeigt das Minimum bei 126°.

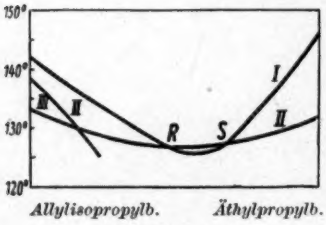


Abb. 3.

Ein Präparat, das die zwei isomorphen, instabilen Modifikationen enthält, wird langsam erwärmt (Abb. 4a). Äthylpropylb. II wandelt sich bald in Modifikation I um, die aber nur bis zum Rand der Kontaktzone vorwächst (Abb. 4b, mit Minimum bei 127°). Viel langsamer geht die Umwandlung der Allylisopropylb. III in II vor sich. Auch diese Modifikation vermag die Mischkristalle nicht umzuwandeln. Abb. 4c zeigt die zwei umgewandelten Substanzen, jedoch sind zu beiden Seiten des Minimums die unverwandelten Mischkristalle der instabilen Modifikation deutlich erkennbar. Läßt man das Präparat erkalten und erwärmt es wieder, so wachsen aus den Kristallen der Allylisopropylb. II Kristalle der Form I ein Stück weiter in die Mischzone hinein, entsprechend den Schnittpunkten auf Abb. 3. Ein Streifen der ursprünglichen Mischkristalle bleibt aber erhalten (Abb. 4d).

Abb. 4a. Kontaktpräparat Allylisopropylb. III : Äthylpropylb. II. Isomorphie (Typus III).

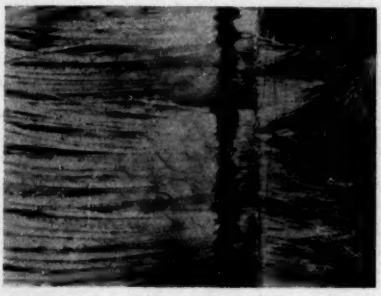


Abb. 4b. Schmelzen des Minimums bei 127°, nach vorausgegangener Umwandlung der Äthylpropylb. II in I bis zur Mischkristallzone (rechts).

Abb. 4c. Umwandlung der Allylisopropylb. III in Modifikation II ebenfalls nur bis zum Rand der Kontaktzone (links).

Abb. 4d. Durch Induktion entstandene Kristalle der Allylisopropylb. I wachsen ein Stück in die Mischkristallzone vor, ohne sie jedoch vollständig umzuwandeln.

Bei weiterem Erhitzen können die Umwandlungspunkte *R* bei 127° und *S* bei 128° beobachtet werden. Läßt man die Umwandlung der Allylisopropylb. II in I nicht eintreten, so kann man ihren Schnittpunkt bei 130° feststellen.

4. Diäthylb.	III	183° : Allylisopropylb.	III	133°,	Typus	I
„	I	190°	„	I 142°	„	IV
„	I	190°	„	III 133°	„	IV
„	II ~	188°	„	I 142°	„	IV
„	II ~	188°	„	III 133°	„	IV
„	III	183°	„	I 142°	„	IV

(Abb. 5)

Ein vollständig geschmolzenes Kontaktpräparat wird auf einen Kühlblock gelegt, wobei Diäthylb. III 183° spontan kristallisiert und in der Schmelze der Allylisopropylb. weiterwächst als Modifikation III 133°. Erhitzt man das Präparat, so entsteht Allylisopropylb. II 139°, die aber nur bis zum Rand der Mischzone umzuwandeln vermag. Sie schneidet die Kurve bei 134°.

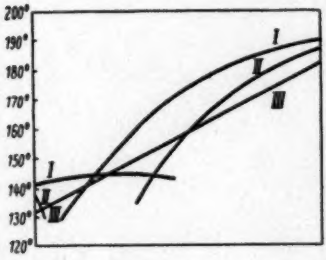


Abb. 5.

In einem Präparat wird stabile Diäthylb. durch Impfen erzeugt und dann am Heiztisch langsam abgekühlt. Die Kristalle wachsen ein Stück in die Mischzone weiter, aber es tritt rasch Induktion der Allylisopropylb. III 133° ein, die die dünnen Stengel wieder rückverwandelt. Beim Aufschmelzen ist Typus IV zu beobachten mit einem Umwandlungspunkt von 142°. Durch Impfen der Schmelze der Allylisopropylb. wird die stabile Modifikation erzeugt. Sie zeigt gegen die stabile Diäthylb. einen Umwandlungspunkt von 144°. Diäthylb. II ~ 188° tritt bei Umwandlung der Modifikation III 183° auf, ihre Schnittpunkte sind infolge Umwandlung durch die stabile Form nur annähernd bestimmbar.

5. Diäthylb.	I	190° : Äthylpropylb.	III	112°,	Typus	I
„	III	183°	„	II 132°	„	I
„	I	190°	„	II 132°	„	IV
„	II ~	188°	„	II 132°	„	IV

(Abb. 6)

Läßt man ein Kontaktpräparat, das Diäthylb. I 190° enthält, langsam abkühlen, so wächst diese isomorph in der Schmelze der Äthylpropylb. weiter. Die dabei in letzterer entstehende Modifikation ist sehr instabil (III) und wandelt sich rasch in die Modifikation II 132° um. Ihr Schmelzpunkt konnte mit 112° festgestellt werden. Ein vollständig geschmolzenes Präparat zuerst auf den Kühlblock und dann auf ein kaltes Mikroskop gebracht, zeigt ebenfalls Isomorphie nach Typus I zwischen Diäthylb. III 183° und Äthylpropylb. II 132°. Wird dieses Präparat erwärmt, so bildet sich zuerst in der Mischzone Diäthylb. II ~ 188° als Streifen. Inzwischen wandelt sich auch die Äthylpropylb. in die stabile Form um. Sie wächst bis an die Diäthylb. II ~ 188° heran. Diese wird bald durch die stabile Modifikation 190° vollständig umgewandelt. Bei 139° schmilzt das Minimumgemisch unter gleichzeitigem Vorwachsen der stabilen Diäthylb. in der Mischkristallzone. Der Umwandlungspunkt liegt wenig über dem Minimum bei 141°.

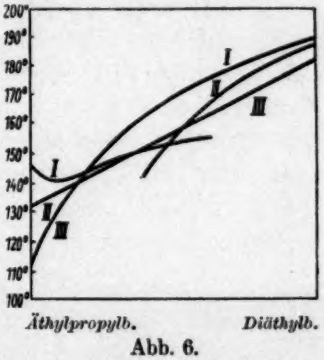


Abb. 6.

E. Mischbarkeit über eine Molekülverbindung.

Die Mischbarkeit kann auch über eine Molekülverbindung gehen. Äthyl-(1-Methylbutyl)-b. 129° bildet mit Äthylpropylb. 146° eine Molekülverbindung vom Smp. 123°, die einerseits mit der stabilen Form der Äthyl-(1-Methylbutyl)-b. und andererseits mit der instabilen Äthylpropylb. II 132° nach Typus III isomorph ist. Gegen Äthylpropylb. liegt das Minimum bei 116°, gegen Äthyl-(1-Methylbutyl)-b. bei 117·5° (Abb. 7). Dies kann man in einem Kontaktpräparat in folgender Weise feststellen. Ein vollständig geschmolzenes Präparat wird erst auf einen Kühlblock und dann auf den ungefähr 90° warmen Heiztisch gelegt. In der Äthylpropylb. bilden sich viele Kristallisationszentren der instabilen Modifikation. Die Kristalle wachsen durch die Mischzone durch. Äthylpropylb. II wandelt sich bei weiterem Erwärmen

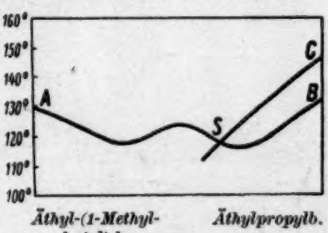


Abb. 7.

rasch in die stabile Form um. Die beiden Minima können daher nur so beobachtet werden, daß das Präparat kurz vor dieser Temperatur aufgelegt wird. Nach erfolgter Umwandlung kann man den Schnittpunkt der Äthylpropylb. I 146° bei 118° feststellen. Abb. 8a zeigt ein Kontaktpräparat der beiden stabilen Modifikationen bei Zimmertemperatur. Die Mischzone enthält links von der Grenze das Mischkristallisat der Äthyl-(1-Methylbutyl)-b. von *A* bis *S*, rechts das dem Kurvenstück *S* bis *C* entsprechende der stabilen Modifikation der Äthylpropylb. Beim Erwärmen sieht man bei 117·5° das Minimum schmelzen und kurz darauf das Eutektikum, das die stabile Form der Äthylpropylb. mit der Molekülverbindung bildet (Abb. 8b). Die Molekülverbindung bleibt als heller Streifen bis 123° erhalten.

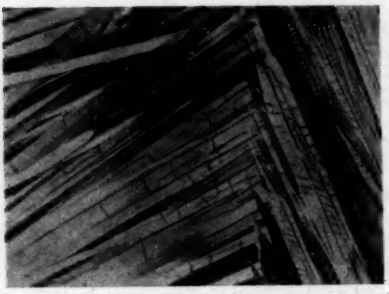


Abb. 8a. Kontaktpräparat Äthyl-(1-Methylbutyl)-b. I : Äthylpropylb. I.

Abb. 8b. Schmelzen des Minimums bei 117·5° und des Eutektikums bei 118°. In der Mitte als Streifen die Molekülverbindung.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die Unterstützung der Arbeit und Frau Dr. A. Kofler für die freundliche Hilfe bei der Durchführung und Abfassung derselben.

Innsbruck, Pharmakognostisches Institut der Deutschen Alpenuniversität.

Normale Mischkristallbildung bei einigen sogenannten massenisomorphen Stoffen.

Von

Adelheid Kofler.

(Eingegangen am 6. 8. 42.)

Bei den zu der Gruppe der „massenisomorphen" Stoffe anomaler Mischkristalle gerechneten Mischsystemen Naphthalin : β-Naphthol und Naphthalin : β-Naphthylamin wurde normale Isomorphie bzw. Isodimorphie nachgewiesen. Im System β-Naphthol : β-Naphthylamin entsteht eine äquimolekulare Verbindung (im Schrifttum wird das Verhältnis 2 : 1 angegeben), die lückenlos mischbar ist mit β-Naphthol und beschränkt mischbar mit β-Naphthylamin.

Das Auftreten einer Molekülverbindung schließt daher Mischkristallbildung nicht aus; möglicherweise ist in solchen Fällen die Mischkristallbildung durch den Umstand begünstigt, daß die Kristallbausteine der Komponenten (β-Naphthol und β-Naphthylamin) aus Doppelmolekülen bestehen.

Den normalen Mischkristallen bei Stoffen mit analoger chemischer Zusammensetzung und analoger Kristallstruktur[1]) wurde nach KLEIN[2]) und A. JOHNSEN[3]) die Gruppe der „anomalen Mischkristalle" gegenübergestellt. Zu diesen zählte man neben dem Typus der Salmiakmischkristalle und der diluten Färbungen auch die sogenannten „massenisomorphen" Stoffe, wobei es sich um die Mischbarkeit von Substanzen handelt, „deren komplizierte Molekeln zwar nicht ganz analog gebaut sind, jedoch wesentlich die gleichen Elemente enthalten". Einige der dort angeführten Beispiele aus dem anorganischen Gebiet wurden später durch die Arbeiten von V. M. GOLDSCHMIDT als normal isomorph bezeichnet. Dies widerspricht durchaus nicht dem Sinn der JOHNSENschen Bewertung dieser Gruppe, der an einer Stelle sagt: „Vielleicht darf man die Mehrzahl derselben nicht von den isomorphen Mischungen abtrennen, zumal die Erfahrung lehrt, daß in der Regel chemisch um so unähnlichere Substanzen ähnlich zu kristallisieren und sich zu mischen vermögen, je größer der ihren Molekeln gemeinsame Atomkomplex ist. Wo man an obigen

[1]) Neuere Definition siehe bei V. M. GOLDSCHMIDT, Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente VII. Die Gesetze der Kristallchemie. Skrifter utg. av d. Norske Videnskap. Akademie i Oslo, I. Matem. Naturwid. Kl. 1926 Nr. 2. [2]) A. KLEIN, Bull. Soc. franç. Mineral. 5 (1882) 260. [3]) A. JOHNSEN, Neues Jb. Min. 2 (1903) 93.

Mischungskomponenten bereits kristallographische Unähnlichkeiten konstatiert hat, da kann Isopolymorphie vielleicht teilweise als möglich gelten."

Zu den Vertretern von Mischphasen „massenisomorpher" Stoffe werden unter anderen Naphthalin und dessen β-Abkömmlinge (*OH*, NH_2, CH_3 und *Cl*) gezählt. A. NEUHAUS[1]) stellte wie A. JOHNSEN[2]) die Mischphasen zwischen den genannten Stoffen zu den anomalen Mischsystemen, wobei die Frage nach dem Mischungsmechanismus jedoch offen blieb. Neuere Röntgenuntersuchungen von A. NEUHAUS[3]) lieferten Ergebnisse, denen zufolge die Raumgitter von Naphthalin, β-Naphthol und β-Naphthylamin als nicht „isostrukturell" bezeichnet werden müssen, so daß die Annahme einer „anomalen" Mischbarkeit bestätigt erschien. Nur das Chlor- und Methylderivat sind nach NEUHAUS isostrukturell und lückenlos mischbar.

Die Mischbarkeit in dem System Naphthalin : β-Naphthol wird von mehreren Autoren[4]) übereinstimmend als lückenlos, dem Typus I nach ROOZEBOOM entsprechend, angegeben, während dem System Naphthalin : β-Naphthylamin[5]) Mischbarkeit nach Typus III zukommen soll. Nach eigenen Untersuchungen[6]) liegt in beiden Systemen normale Isomorphie bzw. Isodimorphie vor. Sowohl β-Naphthol als auch β-Naphthylamin ist dimorph; Naphthalin bildet mit einer der beiden Formen von β-Naphthol eine lückenlose Mischungsreihe. Im System Naphthalin : β-Naphthol enthält die kontinuierlich ansteigende Schmelzkurve tatsächlich die Schmelzpunkte einer einzigen Art von Mischkristallen, während bei Naphthalin : β-Naphthylamin sich die beiden isodimorphen Kurven schneiden, so daß zweierlei Kristallarten je nach dem Mischungsverhältnis auftreten und daher, statt der im Schrifttum angegebenen lückenlosen Mischbarkeit nach Typus III, nur beschränkte Mischbarkeit nach Typus V resultiert. Die Unterschiede ergeben sich aus den besonderen Eigenschaften der entsprechenden Modifikationen.

---

[1]) A. NEUHAUS, Chem. d. Erde **5** (1930) 529. [2]) A. JOHNSEN, Neues Jb. Min. **2** (1903) 93. [3]) A. NEUHAUS, Z. Kristallogr. (A) **101** (1939) 177. [4]) F. W. KÜSTER, Z. physik. Chem. **17** (1895) 366. G. BRUNI, Feste Lösungen und Isomorphismus, Leipzig 1908. L. VIGNON, Bull. Soc. chim. France (3) **6** (1891) 387. H. RHEINBOLD und M. KIRCHEISEN, J. prakt. Chem. (2) **113** (1926) 199. H. TITTUS, Diss., Würzburg 1927. E. RUDOLFI, Z. physik. Chem. **66** (1909) 722. [5]) L. VIGNON, Bull. Soc. chim. France (3) **6** (1891) 387. H. RHEINBOLD und M. KIRCHEISEN, J. prakt. Chem. (2) **113** (1926) 194. H. TITTUS, Diss., Würzburg 1927. E. RUDOLFI, Z. physik. Chem. **66** (1909) 722. [6]) A. KOFLER, Ber. dtsch. chem. Ges. **75** (1942) 998.

Die beiden Modifikationen des β-Naphthols haben denselben Schmelzpunkt, aber je nach der Temperatur verschiedene Beständigkeit. Der Umwandlungspunkt beider Formen fällt mit dem Schmelzpunkt zusammen. Modifikation I entsteht aus der Schmelze, Modifikation II aus Lösungen. I wandelt sich beim Sinken der Temperatur oder bei Behandeln mit Lösungsmitteln immer in II um. I ist lückenlos mit Naphthalin mischbar, während II nur wenige Prozente Naphthalin aufzunehmen vermag. Die von A. Neuhaus[1]) röntgenographisch untersuchten Kristalle des β-Naphthols stellen nicht die dem Naphthalingitter korrespondierende Modifikation dar, es ist daher nicht verwunderlich, daß die Gitter nicht „isostrukturell" gefunden wurden. Im Zustandsdiagramm erscheinen nur die Schmelzpunkte der Mischkristalle I, da bei den Mischkristallen II der Umwandlungspunkt nicht mehr mit dem Schmelzpunkt zusammenfällt, sondern tiefer liegt, so daß beim Erwärmen solcher Mischkristallisate stets die Umwandlung in Modifikation I einsetzt.

Im System Naphthalin : β-Naphthylamin enthalten die beiden absteigenden Kurvenäste die Schmelzpunkte zweier verschiedener Mischkristallisate und zwar läßt sich die vom Naphthalin ausgehende Mischkristallreihe bei Unterkühlung ein Stück über das Minimum (32 % β-Naphthylamin) hinaus verfolgen, ohne jedoch bis zum reinen β-Naphthylamin vervollständigt werden zu können. Beim Erwärmen wandelt sich der entsprechende Anteil um, was am einfachsten in einem Kontaktpräparat erkannt werden kann. Die β-naphthylaminreichen Mischungen geben bis etwa 40 % Naphthalingehalt einheitliche Mischphasen; bei höherem Naphthalingehalt entstehen zwei Phasen nacheinander. Die Kristallisationsvorgänge an Mischschmelzen zwischen etwa 40 bis 60 % Naphthalingehalt erfolgen je nach der Unterkühlung nicht immer gleichartig und sind meist schwer auflösbar. Da das Schmelzdiagramm zwei Anteile verschiedener Kristallarten enthält, liegt nicht, wie bisher angenommen wurde, Typus III, sondern V vor.

Zur Ergänzung und Klarstellung wurde ferner das ebenfalls im Schrifttum bereits bekannte System β-Naphthol : β-Naphthylamin untersucht, bei dem L. Vignon[2]), R. Kremann[3]) und H. Tittus[4]) eine Molekülverbindung bestehend aus zwei Molekülen β-Naphthol

[1]) A. Neuhaus, Z. Kristallogr. (A) **101** (1939) 177. [2]) L. Vignon, Bull. Soc. chim. France (3) **6** (1891) 387. [3]) R. Kremann und W. Strohschneider, Mh. Chem. **39** (1918) 505. [4]) H. Tittus, Diss., Würzburg 1927.

mit einem Molekül β-Naphthylamin, festgestellt haben. Eigene Untersuchungen ergaben, daß das aufgestellte Zustandsdiagramm nicht vollständig richtig ist und folgende Korrekturen anzubringen sind: Die entstehende Molekülverbindung ist äquimolekular und ist mit β-Naphthol lückenlos nach Typus III mischbar, während sie mit β-Naphthylamin beschränkte Mischbarkeit nach Typus V aufweist. Das Minimum liegt bei 121°, der Schmelzpunkt der Molekülverbindung bei 127° und das Eutektikum bei 109°. KREMANN und TITTUS fanden für alle drei Punkte zu niedrige Werte, und zwar 110°, 121° und 103°. Dies sowie die Verschiebung des Maximums des der Molekülverbindung entsprechenden Kurvenanteils gegen das reine β-Naphthol zu hat den Grund in der großen Unterkühlbarkeit der Mischschmelzen, verbunden mit einer außerordentlichen Trägheit der Kristallisation. Bei der mikroskopischen Bestimmung der Punkte der „primären Kristallisation" als „letztes Gleichgewicht" fallen diese Fehlerquellen weg[1]). Die eingehende Beschreibung dieses Systems sowie des oben erwähnten Stoffpaars Naphthalin : β-Naphthylamin erfolgt demnächst im Rahmen anderer Untersuchungen binärer Systeme, wobei auch auf die von K. HRYNAKOWSKI[2]) veröffentlichten Ergebnisse näher eingegangen werden soll. Die mikroskopischen Untersuchungen werden einerseits an Kristallisaten von Mischschmelzen und deren thermischem Verhalten), andererseits auf Grund von Beobachtungen im Kontaktpräparat[3]) durchgeführt.

Das Auftreten einer äquimolekularen Verbindung bei dem obigen System wurde von R. KREMANN in Anlehnung an frühere Versuche erwartet, da diese zu dem Ergebnis geführt hatten, daß „aromatische Stoffe, die eine *OH*-Gruppe enthalten, im allgemeinen die Fähigkeit besitzen, mit einwertigen Aminen zu äquimolekularen Verbindungen zusammenzutreten". Das vermeintlich abweichende Ergebnis der Zusammensetzung der Molekülverbindung im System β-Naphthol : β-Naphthylamin führte KREMANN auf die Betätigung „benzoider" Restfelder zurück.

Unsere Untersuchungen stellten fest, daß tatsächlich eine äquimolekulare Verbindung gebildet wird, die außerdem Mischkristalle mit den Komponenten zu bilden vermag.

---

[1]) L. KOFLER, Mikro-Methoden zur Kennzeichnung organischer Substanzen, Beiheft 46 zur Z. Ver. dtsch. Chem., Berlin 1942. [2]) K. HRYNAKOWSKI und M. SZMYTOWA, Z. physik. Chem. (A) 171 (1934) 234. [3]) A. KOFLER, Z. physik. Chem. (A) 187 (1940) 201 und 363.

Über Mischkristallbildung einer Molekülverbindung mit ihren Komponenten sind, abgesehen von den als Typus Ia bezeichneten Fällen, im Schrifttum Angaben bekannt geworden bei den Fettsäuren[1]), bei denen die Molekülverbindung mit beiden Komponenten lückenlos mischbar ist. Ferner gibt nach A. KOFLER[2]) *s*-Trinitrobenzol mit *α*-Trinitrotoluol mehrere beschränkt mischbare Reihen in Abhängigkeit von der Modifikation und der Temperatur. In einer vor kurzem in unserem Institut erfolgten Untersuchung von M. BRANDSTÄTTER[3]) wird ein Fall von Mischbarkeit über eine Molekülverbindung bei der Isomorphie von Barbitursäurederivaten beschrieben, und zwar bildet Äthyl-(1-Methylbutyl)barbitursäure eine Molekülverbindung mit Äthylpropylbarbitursäure, die einerseits mit der stabilen Form der Äthyl-(1-Methylbutyl)- und andererseits mit der instabilen Form der Äthylpropylbarbitursäure lückenlos nach Typus III mischbar ist.

Der Mischungsmechanismus im Fall der Fettsäuren ist vollständig dem bei normaler Isomorphie analog, da durch die Bildung der Molekülverbindung an der Größe eines Kristallbausteines nichts geändert wird. Denn nach röntgenographischen Untersuchungen von A. MÜLLER und G. SHEARER einerseits[4]) sowie nach Viscositätsmessungen von H. STAUDINGER[5]) andererseits liegen bei den Fettsäuren sowohl im Kristallgitter als auch in Lösungen Doppelmoleküle vor. Bei der Mischkristallbildung bietet daher, strukturelle Verwandtschaft vorausgesetzt, der Ersatz von Doppelmolekülen der reinen Fettsäuren durch Moleküle der äquimolekularen Verbindung keinerlei Schwierigkeit.

Ähnlich wie bei den Fettsäuren liegen die Verhältnisse bei Naphthalin, *β*-Naphthol und *β*-Naphthylamin. Bei den röntgenographischen Untersuchungen der genannten Stoffe fand A. NEUHAUS[6]) für *β*-Naphthol (und auch für *β*-Naphthylamin) eine Verdoppelung der *C*-Achse gegenüber der Naphthalinzelle, die „offensichtlich auf Assoziation zweier Moleküle *β*-Naphthol infolge der stark aktiven *OH*-Dipolgruppen beruht". Diese Angaben beziehen sich allerdings

[1]) DE VISSER, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **17**, 185. CARLINFANTI und LEVI-MALVANO, Gazz. chim. ital. **39** (1909) 313. H. A. SCHÜTTE und H. A. VOGEL, Oil and Soap **1940**, 155. [2]) A. KOFLER, Z. physik. Chem. (A) **188** (1941) 201. [3]) M. BRANDSTÄTTER, Z. physik. Chem. (A) **191** (1942) 227. [4]) A. MÜLLER und G. SHEARER, J. chem. Soc. London **123** (1923) 3156. Zit. nach Chem. Zbl. **1924** I, 892. [5]) H. STAUDINGER und EIJI OCHIAI, Z. physik. Chem. (A) **158** (1931) 35. H. STAUDINGER und H. SCHWALENSTÖCKER, Ber. dtsch. chem. Ges. **68** (1935) 727. [6]) A. NEUHAUS, Z. Kristallogr. (A) **101** (1939) 177.

auf die nicht mit Naphthalin lückenlos mischbare Modifikation II des β-Naphthols; aus den oben angeführten Gründen ist aber für Modifikation I das gleiche Verhalten zu erwarten. Es ist demnach ein Kristallbaustein des β-Naphthols als gleich groß dem einer äquimolekularen Verbindung zu betrachten. Daher ist die lückenlose Mischbarkeit von β-Naphthol mit der entsprechenden Verbindung von β-Naphthol mit β-Naphthylamin als normal isomorph zu bezeichnen.

Für die lückenlose Mischbarkeit zwischen β-Naphthol und Naphthalin muß auch für das letztere eine Assoziation von zwei Molekülen stattfinden, was man als den einfachsten Fall von „polymerer Isomorphie“[1]) betrachten kann. Bezüglich der Größe der Kristallbausteine in den Mischkristallen von β-Naphthol und Naphthalin sind die von W. Küster[2]) aus dem Verhalten bei Löslichkeitsversuchen abgeleiteten Ergebnisse von besonderem Interesse. Ausgehend vom β-Naphthol fand Küster, daß bei Zusatz von Naphthalin die Löslichkeit der Mischkristalle sich nicht, wie zu erwarten war, kontinuierlich verminderte, sondern daß die Löslichkeit lange Zeit konstant bleibt, dann plötzlich mit einem Sprung größer wird, um weiterhin in normaler Weise allmählich abzufallen. Küster erklärt dieses Verhalten mit dem Auftreten einer äquimolekularen Molekülverbindung, die im Schmelzdiagramm wegen der Lage des Schmelzpunktes und der lückenlosen Mischbarkeit nicht zum Ausdruck kommt. Küster nimmt allerdings auch für die Kristallbausteine des Naphthalins Doppelmoleküle an.

Das Auftreten einer Molekülverbindung innerhalb von Mischungsreihen scheint nach unseren Untersuchungen nicht so selten zu sein, wie sich neuerdings an Zweistoffsystemen, bei denen α-Naphthalinabkömmlinge beteiligt sind, zeigt. Fast immer ist dabei Isodimorphie im Spiel (α-Naphthol und α-Naphthylamin sind ebenfalls dimorph), so daß der Grad der Mischbarkeit mit den beiden Komponenten von der Beständigkeit der betreffenden festen Phasen bei der jeweiligen Temperatur abhängig ist.

Bei den Untersuchungen anderer Zweistoffsysteme wird besonders zu beachten sein, ob Mischbarkeit über Molekülverbindungen dann besonders erleichtert zu sein scheint, wenn die Kristallbausteine der Komponenten aus Doppelmolekülen bestehen.

---

[1]) V. M. Goldschmidt, loc. cit. 87. [2]) F. W. Küster, Z. physik. Chem. 17 (1895) 366.

Nach den obigen Ergebnissen ist also auch bei Entstehen einer Molekülverbindung Mischkristallbildung nicht ausgeschlossen. Es wird dies deshalb besonders hervorgehoben, weil bei der Einordnung der organischen Verbindungen auf Grund des Hydridverschiebungssatzes von H. G. GRIMM[1]) in der Regel die Isomorphie der Bildung einer Molekülverbindung gegenübergestellt wird. In einem Fall, nämlich bei dem System Trinitrotoluol : Trinitrochlorbenzol[2]), wird betont, daß die zwischen beiden Komponenten entstehende äquimolekulare Molekülverbindung Gittergemeinschaft[3]) mit Trinitrotoluol aufweist, aber „trotzdem bildet das System Trinitrochlorbenzol : Trinitrotoluol keine Mischkristalle, die beiden Phasen Trinitrochlorbenzol—Trinitrotoluol und Trinitrotoluol bilden ein Eutektikum".

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die Unterstützung unserer Arbeiten.

[1]) H. G. GRIMM, Naturwiss. **17** (1929) 535. [2]) H. G. GRIMM, Z. physik. Chem. (B) **14** (1931) 201. [3]) E. HERTEL und H. RÖMER, Z. physik. Chem. (B) **22** (1933) 267 und 280.

Innsbruck, Pharmakognostisches Institut der Deutschen Alpen-Universität.

Notiz zur Thermochemie des Chlormonoxydes.

Von

W. A. Roth.

(Eingegangen am 14. 8. 42.)

Angaben von SECOY und CADY (1941) über Partialdrucke von (Cl_2O) über Lösungen von $HOCl + Cl_2O$ werden mit früher (1929) vom Verfasser berechneten Werten für die Hydratationskonstante von Cl_2O, aq kombiniert. Es ergeben sich ganz konstante Werte für den HENRYschen Koeffizienten $= 0{\cdot}0093_7 \pm 0{\cdot}00005$ bei $+3{\cdot}46°$ C, wo p in Millimetern ausgedrückt ist. Die wahre Löslichkeit von (Cl_2O) ist etwa fünfmal so groß wie diejenige von Chlor. Für die Bildungswärme von (Cl_2O), $HClO$, aq und die Lösungswärme von (Cl_2O) zu 2 $HOCl$, aq werden Angaben gemacht, die von denen von SECOY und CADY merklich abweichen.

C. H. SECOY und G. H. CADY maßen kürzlich[1]) die Partialdrucke von (Cl_2O) über verschieden konzentrierten Lösungen bei mehreren Temperaturen. Die von ihnen berechneten Konstanten p_{Cl_2O}/m^2, wo m die durch Titration gefundenen in 1000 g Wasser gelösten Mole bedeutet, steigen mit wachsendem m an. Die „Konstanten" werden auf unendliche Verdünnung extrapoliert, wo alles Gelöste als $HOCl$, nicht als ein Gemisch von $HOCl$ und Cl_2O vorliegt. Nach VAN 'T HOFF wird die Wärmetönung der Reaktion $(Cl_2O) + H_2O + \text{aq} = 2\ HOCl$, aq berechnet. Die Werte zeigen einen auffällig großen Temperaturgang: Bei $+5° + 9{,}3$; bei $+10°$ $+11{,}4$; bei $+18°$ $+16{\cdot}0$ kcal! Das ist nach dem KIRCHHOFFschen Satz unmöglich! B. NEUMANN und G. MÜLLER fanden direkt in sehr sorgfältig angestellten Versuchen, wo alles als $HOCl$ gelöst war, bei $+19°$ $+8{\cdot}74$ kcal[2]). Also hat bei SECOY und CADY nur der für die tiefste Temperatur berechnete Wert Bedeutung. Die amerikanischen Autoren äußern sich skeptisch über die Genauigkeit ihrer p_{Cl_2O}-Bestimmungen (neben etwas Chlor). Im folgenden soll nur die ausführliche Versuchsreihe bei $+3{\cdot}46°$ diskutiert werden, die trotz der Kleinheit der p_{Cl_2O}-Werte zu einem verständigen Wert für die Wärmetönung von $(Cl_2O) + H_2O + \text{aq} = 2\ HOCl$, aq führt. Bei höheren Temperaturen scheinen in der Tat systematische Fehler (Zersetzung von Cl_2O?) vorzuliegen. SECOY und CADY leiten aus ihrer Lösungswärme und der Bildungswärme von $HOCl$, aq ($+30{\cdot}44$ kcal

[1]) C. H. SECOY und G. H. CADY, J. Amer. chem. Soc. **63** (1941) 2504.

[2]) B. NEUMANN und G. MÜLLER, Z. anorg. allg. Chem. **182** (1929) 246; **185** (1930) 428.

nach NEUMANN und MÜLLER) einen Wert für die Bildungswärme von (Cl_2O) ab, der entschieden zu groß ist, nämlich −23·50 kcal, während mir −18·64 kcal wahrscheinlicher dünkt (Bildungswärme von $HOCl$, aq +29,22, Lösungswärme von (Cl_2O) +8·74, Bildungswärme von Wasser +68·35 kcal). Die Literaturwerte für die Bildungswärme von (Cl_2O) schwanken zwischen −15,9 und −24,7 kcal! BICHOWSKY und ROSSINI geben in ihrem bekannten kritischen Werk folgende Zahlen als die wahrscheinlichsten: $HOCl$, aq +29·78, (Cl_2O) −18·25, Lösungswärme +9·44 kcal; die Werte liegen den von mir bevorzugten wesentlich näher als denen von SECOY und CADY; die Autoren betonen, daß ihre Angaben noch nicht endgültig sind.

Ich habe früher[1]) aus den Verteilungskoeffizienten von Cl_2O zwischen Wasser und CCl_4 bei 0° (ST. GOLDSCHMIDT, 1919) und den Verdünnungswärmen von $HOCl$, aq (NEUMANN und MÜLLER, 1929) die Hydrolysenkonstante ($K_{\text{Hydr.}}$) von Cl_2O bei 0° und angenähert bei 19° berechnet. Die Konstante $[HOCl]^2/Cl_2O]$ war bei 0° 282±2 (0·9 bis 3·6 Mole $HOCl+Cl_2O$ im Liter Lösung); nimmt man eine 4·8 norm. Lösung hinzu und mittelt nach Gewicht, so erhält man den fast identischen Wert 280. Bei 19° war $K_{\text{Hydr.}}$ mit etwas größerer Unsicherheit 115 bis 120. Diese Arbeit haben SECOY und CADY übersehen, sonst hätten sie nicht nur die extrapolierten Werte ihrer Konstanten benutzen können, sondern aus sämtlichen Versuchen den Betrag des als Cl_2O gelösten und damit aus dem Partialdruck des Cl_2O den wahren Absorptionskoeffizienten, die HENRYsche Konstante, berechnen können.

Ich habe die Berechnungen für die längste und sicherste Versuchsreihe durchgeführt. Aus den Konstanten der Hydrolyse bei +19° und 0° C folgt bei +3·46° für $[HOCl]^2/[Cl_2O]$ bei Konstantsetzung der Wassermenge $K_{\text{Hydr.}}=254$. Das von den amerikanischen Autoren angegebene m setzt sich aus $HOCl+Cl_2O$ zusammen: $m=HOCl+Cl_2O/2$; $Cl_2O=(HOCl)^2/K_{\text{Hydr.}}$; $m=HOCl+(HOCl)^2/2\,K_{\text{Hydr.}}$; $HOCl=\sqrt{2\,K_{\text{Hydr.}}\cdot m-K^2_{\text{Hydr.}}}-K_{\text{Hydr.}}$; $Cl_2O=2\ (m-HOCl)$; Cl_2O/p_{Cl_2O} = HENRYsche Konstante $=K_{\text{Hen.}}$. Bei der Berechnung wurden die Lösungen unter $m=1$ und über $m=5$ fortgelassen; erstere, weil es sich um zu kleine, also unsichere Größen handelt, letztere, weil die einfache Annahme, daß man die freie Wassermenge konstant setzen kann, nicht mehr angebracht erscheint. Die Konstanz von $K_{\text{Hen.}}$

[1]) W. A. ROTH, Z. physik. Chem. (A) **145** (1929) 289.

m	$HOCl$	Cl_2O	p_{Cl_2O} (mm)	$K_{Hen.}$
1·76	1·754	0·012	1·27	0·00945
2·49	2·478	0·024	2·54	0·00945
2·84	2·824	0·031	3·40	0·0091
3·60	3·575	0·050	5·31	0·0094
3·89	3·861	0·058	6·31	0·0092
4·48	4·441	0·078	8·27	0·0094
4·57	4·530	0·080	8·46	0·00945
4·88	4·834	0·092	10·10	0·0091
5·07	5·0205	0·099	10·62	0·00935

Mittel: $0{\cdot}00937 \pm 0{\cdot}00005$, wenn man jedem Einzelwert das gleiche Gewicht beilegt. Bei 1 Atm. löst 1 Liter Wasser 7·12 Mole oder 16 Liter Cl_2O. Die Löslichkeit ist etwa fünfmal so groß wie die von Chlor.

läßt nichts zu wünschen übrig. Man bedenke, daß es sich bei der starken Hydratation um sehr kleine Konzentrationen von Cl_2O handelt; ferner, daß $K_{Hydr.}$ auf Umwegen über Verteilungskoeffizienten bei 0° und Verdünnungs- und Dissoziationswärmen bei +19° abgeleitet ist. Als weitere Größen gehen Analysen und Berechnungen des Partialdruckes in die Rechnung ein. Daß trotzdem konstante Werte für $K_{Hen.}$ resultieren, spricht für die Richtigkeit der Messungen und der Kombination. Mit steigender Temperatur sinkt $K_{Hen.}$. Die Lösungswärme ist also positiv, aber klein. Doch sind die Zahlen von Secoy und Cady bei +10° und +20° unsicherer, weniger gut konstant, so daß die wahre Lösungswärme von (Cl_2O) nicht anzugeben ist.

Freiburg i. Br., Medizinische Universitätsklinik, den 11. August 1942.

Eine Laboratoriumspumpe für kleine Fördermengen.

Von

Alexander Rollett.

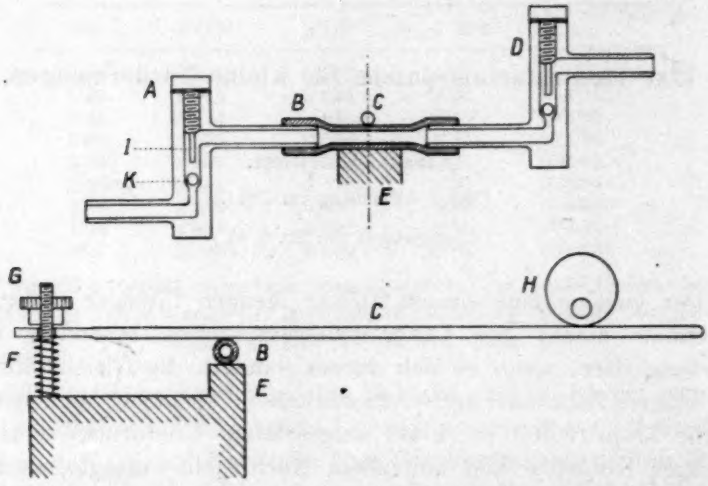
(Mit 1 Abbildung im Text.)

(Eingegangen am 29. 6. 42.)

Der gleichmäßige Zusatz kleiner Mengen flüssiger Reaktionsteilnehmer macht bei Laboratoriumsversuchen besonders dann Schwierigkeiten, wenn es sich darum handelt, die Gleichmäßigkeit über längere Zeiträume aufrecht zu erhalten. Versuche, bei denen der übliche Tropftrichter (auch bei aufgesetztem Überdruck) selbst bei ständiger Kontrolle und laufendem Nachregeln versagte, zwangen dazu, eine Pumpe herzustellen, die stündlich 50 bis 200 cm³ Flüssigkeit gegen schwachen, aber wechselnden Gegendruck zu fördern in der Lage ist. Nach mehreren Versuchen mit Kolbenpumpen, die jedoch den Anforderungen an Einfachheit und Betriebssicherheit nicht entsprachen, wurde die in der Abbildung gezeigte Lösung gefunden. Praktisch ausgeführt sind mehrere dieser Pumpen seit Monaten ohne Störungen in Dauerbetrieb. Sie zeichnen sich vor allem durch wenige bewegte Teile, kleinen Reibungswiderstand und geringen Verschleiß aus.

Der Aufbau der Pumpe ist aus den Abbildungen leicht zu erkennen. Die durch einfaches zweistufiges Ausbohren hergestellten Ventilkammern (*A* und *D*) sind durch einen starkwandigen Schlauch *B* verbunden, der die Membran der Pumpe bildet. Der Quetschhebel *C* wird durch die Feder *F* an die Einstellmutter *G* angedrückt und an seinem anderen Ende durch die Nocke *H* betätigt. Er drückt dadurch den Schlauch je nach der Einstellung mehr oder minder zusammen und preßt den Inhalt durch das Druckventil *D* weiter. Bei der Entlastung genügt die Elastizität des Schlauches, um neue Flüssigkeit durch das Ventil *A* anzusaugen.

Bei einem Durchmesser des Schlauches von $3^1/_2$ mm (innen) und einen 3 mm starken Quetschhebel sowie bei einer Umdrehung der Nockenwelle je Sekunde konnten allein durch Einstellung mit der Schraube *G* Flüssigkeitsmengen von 60 bis 200 cm³ je Stunde gefördert werden.



Die an den Ventilverschraubungen angebrachten Stifte begrenzen die Bewegung der Ventilkugeln auf ein Mindestmaß und genügen bis ungefähr 90 Umdrehungen je Minute. Höhere Geschwindigkeiten machen den Einbau von Ventilfedern erforderlich, was jedoch im allgemeinen nicht anzuraten ist. Durch Vergrößerung des Schlauchquerschnittes und Verstärkung des Quetschhebels läßt sich die Leistung der Pumpe wesentlich steigern, doch sind es gerade die kleinen Leistungen, welche die Pumpe für das Laboratorium wertvoll machen.

Bei entsprechendem Zusammenbau ist der Ersatz des Schlauches leicht möglich, seine Lebensdauer erwies sich jedoch auch bei Dauerbetrieb unerwartet hoch. In der letzten Zeit habe ich die Pumpe für besondere Zwecke derart umgebaut, daß der Schlauch nicht mehr die Ventilkammern selbst verbindet, sondern an einem T-Stück sitzt und an der einen Seite nur durch einen Stopfen verschlossen ist.

Versuche zum Ersatz des Schlauches durch eine Metallmembran sowie zur Herstellung einer Ganzglaspumpe sind zum Teil bereits in Vorbereitung.

Graz, Chemisches Institut der Universität.

Bücherschau.

P. Niggli, Von der Symmetrie und von den Baugesetzen der Kristalle. Heft 4 der Schriftenreihe „Die Gestalt", Abhandlungen zu einer allgemeinen Morphologie; herausgegeben von W. Pinder, W. Troll und L. Wolf. Leipzig: Akademische Verlags-Gesellschaft Becker & Erler Komm.-Ges. 1941. 64 S. Kart. 5.60 RM.

Seit Goethe mit seiner 1790 erschienenen Abhandlung über die „Metamorphose der Pflanzen" der kausal-mechanistischen Denkweise der Naturwissenschaft eine urbildlich-morphologische entgegenstellte, ist die Frage nach Wert bzw. Unwert dieser Goetheschen Denkweise für die gesamte Naturerkenntnis nicht mehr zur Ruhe gekommen. Dennoch hat sie auf die Entwicklung der offiziellen Naturwissenschaften bisher keinen nennenswerten Einfluß ausgeübt, sondern ist geistige Nebenströmung geblieben. Diesem Erbe unseres größten deutschen Dichterdenkers im Gesamtbereich der Naturwissenschaften zur Entfaltung zu verhelfen und damit eine allgemeine Morphologie, nicht nur dem Gegenstand nach, sondern insbesondere der Erkenntnismethode nach zu begründen, hat sich die Schriftenreihe „Die Gestalt" zur Aufgabe gesetzt.

Das vorliegende 4. Heft dieser Reihe aus der Feder von P. Niggli behandelt das gekennzeichnete „Gestaltproblem" im Bereich von Kristallkunde und Mineralogie.

Wenn aber eine so universale Forscherpersönlichkeit und zugleich gediegener Meister seines Faches wie P. Niggli sich einer wissenschaftlich-revolutionierenden Schriftenreihe, wie es „Die Gestalt" ist, zur Verfügung stellt, so muß eine solche Schrift notwendigerweise mehr als eine bloße Facharbeit, sie kann nur ein wissenschaftliches Bekenntnis sein. In dieser Erwartung wird der Leser auch nicht enttäuscht. Der Autor bleibt keineswegs im Fachlichen stecken, sondern setzt sich zentral und überzeugend mit der Kernfrage der Schriftenreihe, der Frage nach dem Walten der Gestalt in Kristallographie und Mineralogie auseinander.

Zum Inhalt:

Im ersten Kapitel des Heftes, betitelt „Der Grundgedanke", wird der Begriff Symmetrie von der streng-mathematischen Bedeutung bis zu seiner allgemeinen Fassung behandelt und als eine Grunderkenntnis wissenschaftlicher Forschung überhaupt herausgestellt, eine Grunderkenntnis, der überdies auch der Künstler verpflichtet ist, wie es die als Beispiel durchgeführte Symmetrieanalyse eines Ornaments aus einer Moschee zeigt. Hören wir hierzu Niggli selber: „Soll Wissenschaft, und zwar nicht nur Naturwissenschaft, möglich sein, so muß es gelingen, Parallelismus und Wiederholungen zu finden, die das Ein- und Unterordnen, den Vergleich, die Aufstellung von Gesetzen gestatten. Nur wenn derartige Erkenntnisakte vollzogen werden, glauben wir zu verstehen." Und „Es ist nun allerdings selten so, daß wir Symmetrie im streng mathematischen Sinne, d. h. Wiederholung von etwas vollkommen Gleichartigem, unmittelbar wahrnehmen. Es gibt kaum zwei natürliche organische oder anorganische Gebilde, die in jeder Hinsicht gleich oder aus deckgleichen Teilen zusammengesetzt sind; der Ablauf von Ereignissen ist immer nur innerhalb gewisser Fehlergrenzen reproduzierbar. Die An-

näherung ist jedoch oft eine derartige, daß uns die Vision eines Parallelismus, eines Symmetriegesetzes nicht nur möglich erscheint, sondern zum Erlebnis wird, sofern wir die Fähigkeit haben, Typisches zu erfassen, aus dem Ähnlichen, jedoch Verschiedenen die Idee zu gebären, als Ideal oder Form zu gestalten."

Im Symmetriebegriff nun haben wir ein echt morphologisches Erkenntniselement vor uns, denn Symmetrie hat wahrhaft nur Sinn in bezug auf etwas Ganzheitliches, Gestaltetes, das zu gliedern (aber nicht zu zergliedern) ist. Damit ergibt sich auch der Grundunterschied zwischen Gestalten (Organismen) als gegliederte Ganzheiten und Mechanismen als aus Teilen synthetisierten Modellen.

Das zweite Kapitel, betitelt „Ein Beispiel", behandelt originell und geistvoll und selbstverständlich fachlich streng korrekt das Walten von Symmetrieprinzipien im Bereich von Kristallographie und Mineralogie. Hierbei werden zwei Betrachtungsweisen unterschieden:

a) Die vornehmlich ältere, phänomenologische Forschungsweise und

b) die vornehmlich neuere, atomistisch-strukturelle Forschungsweise (vielfach auch physikalisch-chemische Richtung genannt).

Hauptleistung der ersteren, der phänomenologischen Richtung war die Ordnung der ungeheueren Mannigfaltigkeit der realen Kristallgestalten durch Symmetriegesetze in 32 Gruppen, die 32 Symmetrieklassen — eine glänzende, aus echt morphologischem Denken geborene Forschungsleistung —, und die Herausbildung des Begriffes „Kristall" mit seiner Doppelnatur als geformter starrer Körper bzw. als „Formwillen" oder „Formkraft" der Substanz. Gerade diese aus den starren Idealgestalten, wie aus der fluktuierenden Mannigfaltigkeit der Individualgestalten der Kristalle, wie aus den Erfahrungen des Wachstums und der Auflösung der Kristalle geformte Doppelnatur des Begriffes „Kristall" ermöglichte dann die Herausbildung einer Kristallkunde, die Niggli mit Recht geradezu als Prototyp einer morphologischen Wissenschaft bezeichnet.

Neben dieser phänomenologisch-morphologischen Richtung entwickelten sich schon frühzeitig Ansätze zu einer atomistisch-strukturellen Forschungsweise mit dem Ziel, die Kristallgestalten auf stereochemisch-strukturelle Grundlagen zurückzuführen. Ursprünglich, wie alle echte Stereochemie, im Morphologischen verbleibend, entartete diese Richtung jedoch mehr und mehr zu einer rein mechanistischen, d. h. nur mit Maß und Zahl arbeitenden Forschungsweise. Niggli bekennt sich nun demgegenüber zu der weiter oben dargelegten „gestalthaften" Grundanschauung auch im Bereich des Anorganischen, d. h. für ihn sind:

1. Atome, Moleküle, Kristalle, natürliche Kristall- bzw. Mineralassoziationen (Gesteine) „Gestalten", sind „Ganzheiten" im Sinne der Morphologie, die erst mit der zusätzlichen Charakterisierung als Gestalt, d. h. als Qualität voll determiniert sind.

2. Diese Gestalten bilden eine Rangordnung, eine gestufte Folge derart, daß elementare Gestalten, wie die chemischen Atome, stufenweise zu neuen, höheren gestalteten Einheiten, z. B. Molekülen oder Kristallen, zusammentreten können, ohne hierbei ihre Individualgestalt völlig einzubüßen. Nicht Maß und Zahl allein, sondern erst Maß, Zahl und die ihrem Wesen nach nicht auf Maß und Zahl, d. h. auf Quantitäten zurückführbare Qualität des Gestalteten bestimmen anorganische, wie überhaupt natürliche Gestalten ganz. Formal gesehen äußert sich der Gestaltcharakter für die anorganische Materie als Auswahlprinzip, das aus der

Reihe der kausal-mechanistisch möglichen Modelle das wirklich Seiende auswählt und damit determiniert. Für eine soche gestalthafte Molekül- und Kristallforschung fordert P. Niggli dann volle Anerkennung von seiten der Morphologen, wie er umgekehrt betont, daß der Standpunkt „Morphologie sei nur eine Hilfswissenschaft, die durch die sogenannte Gesetzeswissenschaft abgelöst werden müsse, unhaltbar" sei. (Referent möchte ihm hierin vollinhaltlich zustimmen.)

Im dritten Kapitel, als „Ausklang" bezeichnet, unternimmt der Autor den Versuch, zu zeigen, daß Künstler und morphologische Naturwissenschaftler hinsichtlich ihrer Erkenntnisgrundhaltung bei zwar verschiedener Zielsetzung viel mehr Gemeinsamkeiten aufweisen, als gemeinhin angenommen wird, und er spricht die kühne Hoffnung aus, „die Spannung", die zwischen künstlerischem Erlebnis, geistiger Ideenentwicklung und Naturwissenschaft bestanden hat und die in der Stellungnahme Goethes zur mechanistischen, d. h. zur gestaltlosen Auffassung des Weltgeschehens ihren ersten großen, oft mißverstandenen Ausdruck fand, sich zu lösen beginne.

Damit ist das Wesentliche der Schrift gesagt, soweit eine kurze Besprechung überhaupt imstande ist, eine derart prinzipielle Arbeit wiederzugeben.

Die Abhandlung ist originell, geistvoll und anregend geschrieben. Sie ist interessant und lesenswert schon vom Blickpunkt des rein Fachlichen, sie sei aber besonders all jenen wärmstens empfohlen, die über Fachbetrieb und Tagesenge hinaus gerade in der Frage nach der Grundlage und Grundhaltung wissenschaftlicher Naturerkenntnis ein wesentliches Problem ihres Faches, wie überhaupt unserer Zeit, sehen.

A. Neuhaus.

K. Lothar Wolf, Theoretische Chemie. Eine Einführung vom Standpunkt einer gestalthaften Atomlehre. Teil 2, Das Molekül. Leipzig: Johann Ambrosius Barth. 1942. VIII, 269 S. mit 92 Abb. Kart. 13.50 RM.

Der vorliegende zweite Teil zeigt stärker als der erste [Z. physik. Chem. (A) **189** (1942) 376] den Charakter der Einführung. So wird im Stück I (Das freie Molekül, Abschnitt A, Größe des Moleküls) das Molekülgewicht abweichend vom sonstigen Gebrauch grundsätzlich mit der anschaulichen massenspektrographischen Methode eingeführt, von der aus die übrigen als abgeleitete und wegen der zwischenmolekularen Kräfte als Näherungsmethoden erscheinen. Damit wird für den Lernenden sofort die Lage geklärt; das „freie Molekül" ist als brauchbare, aber doch als Abstraktion gekennzeichnet, der man sich wohl annähern, die man aber nicht rein realisieren kann. Deutlicher kann die Polarität einer gestalthaften Atomlehre zum Standpunkt der formalen Thermodynamik kaum hervortreten.

Abschnitt B, Die Gestalt, bringt in § 1, Form und Formel, was als Thema für den ganzen Abschnitt gegeben ist, eine kurze, aber sehr durchdachte historische Darstellung von Berzelius bis zu Alfred Werner, mit dem einstweilen die Entfaltung abgeschlossen scheint. § 2, Symmetrieformen und Isomerenzahl, rückt das Symmetrieprinzip von vornherein als ein durchaus konstituierendes Moment vor Augen; anderweit findet man es vom nur funktionalen Denken her als sozusagen selbstverständlich und daher energetisch mehr oder weniger uninteressant betrachtet. Hier wird mit vielen instruktiven Figuren wohl überhaupt zum erstenmal und durchaus für den Chemiker interessant eine erschöpfende Darstellung der Ordnungen in einfachen Molekülen nach konstruktiven Ideen entwickelt. § 3 behandelt

die Methoden zur Bestimmung der Molekülgestalt; was hier noch zu fehlen scheint, wie etwa die Würdigung der Ideen von D. Vorländer, wird sicherlich im dritten Teil behandelt werden. Den fortschreitenden Prozeß des Eindringens morphologischer Gesichtspunkte auch in die physikalische Chemie und damit die sich vollziehende Umwertung der Urphänomene, das Grundanliegen der theoretischen Chemie in diesem Sinne, erkennt man neuerdings immer deutlicher; so in einem kürzlich erschienenen Aufsatz von A. Eucken, Zur Kenntnis des Schmelzprozesses, Die Chemie **55** (1942) 169.

Unter diesem Gesichtspunkt ist besonders aufschlußreich die Behandlung der Ladungsverteilung im Molekül, § 3c. Wer Chemikern die Bedeutung der Dipoltheorie zu veranschaulichen hat, wird hier sehr nützliche Hinweise finden. § 3d bringt die Spiegelisomerie; für die Art der Behandlung ist eine Tabelle (S. 283) über Entsprechungen in der Praxis der gewöhnlichen und der Chemie der Spiegelbildisomeren kennzeichnend.

§ 4, Von der Symmetrie und den Baugesetzen der Moleküle, faßt aus knapp drei Seiten nur kurz zusammen, was künftig von höchster Bedeutung sein muß und breitester Entfaltung bedarf. Die aromatische Bindung wird von hier aus als Struktureinheit des koordinativ dreizähligen Kohlenstoffatoms, als Urphänomen sichtbar: „So mag uns abschließend die Stabilität der aromatischen Bindung eindringlich dartun, daß die Frage der Wertigkeit, wie A. Werner zu lehren begann, eine Frage der Geometrie, d. h. in Keplers Sinne eine Frage der gestaltischen Harmonie ist“ (S. 292).

Wer glaubt, mit solchen Sätzen werde dem Lernenden zuviel zugemutet, den erinnern wir daran, daß nun sogar die neueste theoretische Physik von ihren Jüngern die Kunst des Meditierens verlangt (v. Weizsäcker, Die Chemie **55** (1942) 124).

Abschnitt C, Kräfte und Energien, behandelt, was sonst verabsolutiert zu werden pflegt, als nützliche rechnerische Verfahrensart.

Stück II, Das reagierende Molekül, enthält keineswegs eine übliche Reaktionskinetik. Die Lehre vom reagierenden Molekül wird unter Zurückstellung der Thermodynamik auf knapp 100 Seiten vorgetragen, wobei noch die Methoden zur Bestimmung der freien Weglänge, Ableitungen der Verteilungsformeln und die Geschwindigkeitsmessung ausführlich geschildert sind. Zahlreiche tabellarische Zusammenstellungen sowie die stets ausführlichen und nichts überspringenden Formelentwicklungen sind hervorzuheben; die Gleichgewichtsformeln der einfachen Reaktionen, S. 436, 54a und b, 55, werden bemerkenswerterweise und wohl zum erstenmal nichtthermodynamisch gewonnen. Dieses Stück II, so reizvoll es im einzelnen ist, wird in seiner Wirksamkeit erst vom noch ausstehenden Schlußteil her zu beurteilen sein.

Die Anmerkungen vermitteln, dem Charakter der Einführung gemäß, dem Fortschreitenden die erweiterte Kenntnis mit Nachweisen und Ergänzungen. Sie machen dem Lernenden die Problematik des Gegenstandes vernehmlich. Wenn — nach den Worten des Autors — das Beginnen den Fortgang bringt, so werden sie sich von Auflage zu Auflage immer mehr erledigen; heute sind sie Anlaß zu fruchtbarem Nachdenken.

Die irrige Gleichsetzung von theoretischer und physikalischer Chemie wäre nach Wo. Ostwald, Kolloid-Z. **99** (1942)121, von Nernst vollzogen worden. Dennoch hat man Wolfs Buch immer noch am ehesten mit dem von Nernst zu

vergleichen: wie dieses stellt es keine möglichst vollständige Zusammenstellung mehr oder weniger heterogener „Ergebnisse" vor, es ist vielmehr nach einem klaren Plan auf ein entschiedenes Ziel hin gerichtet. So sind denn auch die vorangestellten Sätze aus Goetheschen Schriften keineswegs nur prätentiöser Schmuck, sondern eigentliche Winke, um deren Verständnis sich genau so wie um das des mathematischen Apparates zu bemühen hat, wer diesem Buch gerecht werden will.

Die Ausstattung ist unverändert vorzüglich; auch dieser Teil wird, wie schon der erste, die verdiente Aufmerksamkeit aller derer finden, denen an dem allmählich sich anspinnenden Gespräch um eine eigentliche Chemie gelegen ist. *C. Weygand.*

Einleitung in die chemische Analyse. 2. Band. **Kurze Anleitung zur Maßanalyse.** Mit besonderer Berücksichtigung der Vorschriften des DAB. 6 und des Erg.-B. 6. Begründet von Ludwig Medicus. 12., völlig neu bearbeitete Aufl. Bearbeitet von **W. Poethke.** Mit einem Geleitwort von W. Böttger. XII, 228 S. mit 7 Abb. Dresden: Theodor Steinkopff 1942. Kart. 6.— RM.

Wo ein bekanntes modernes Werk über Theorie und Praxis der Maßanalyse (2 Bände, 2. Aufl., 1930 und 1931) seit Jahren vergriffen und das klassische Buch von H. Beckurts bisher nur zur Hälfte neu bearbeitet worden ist (1931) und so die maßanalytische Literatur zur Zeit, wenn man von kleineren Schriften, wie Strebinger, Hölzl usw., absieht, nicht eben reich bestellt ist (zum Unterschied von Einführungen in das anorganisch-chemische Praktikum und die qualitative Analyse), muß die Neuherausgabe dieser Anleitung zur Maßanalyse entschieden begrüßt werden.

Gegenüber der vorangehenden Auflage von 1922 dieses Medicus-Bandes, die wiederum gegen ihre Vorgängerin von 1911 kaum verändert war, stellt die vorliegende zwölfte im wesentlichen eine Neuschöpfung dar, denn erhalten geblieben sind hier eigentlich nur etwa der äußere Umfang und die traditionelle Berücksichtigung pharmazeutisch wichtiger Methoden nach dem Deutschen Arzneibuch und seinem Ergänzungsbuch, und der Anhang der 11. Auflage, der spezielle technische Aufgaben behandelt, ist zweckmäßigerweise ganz beiseite geblieben. So hat der auf diesem Gebiet durch seine Originalarbeiten bewanderte Herausgeber Raum gewonnen, wichtige physiko-chemische Grundlagen der Maßanalyse zwar kurz, aber sachgemäß darzustellen, neben althergebrachten auch neue Methoden, wie die Cerimetrie und Bromatometrie, die Anwendung von Redox- und Adsorptionsindikatoren, zu behandeln und insgesamt das kleine, seinerzeit verdienstliche Werk nach 20 bzw. 30 Jahren in jeder Beziehung auf ein zeitgemäßes Niveau zu bringen. Das gegenwärtig etwas starke Übergewicht der pharmazeutischen Untersuchungen ließe sich künftighin mühelos dadurch ausgleichen, daß die reichlich weiträumige Druckanordnung etwas enger gezogen wird — so könnten dann auch die bisher noch unberücksichtigten Chloramin-, Titano- und Oxinverfahren sowie Permanganatmethoden in alkalischem Medium wenigstens kurz aufgenommen werden, dazu noch reichlichere Abbildungen.

W. Böttger hat dem Band ein Geleitwort vorangestellt; auch sonst sind — neben anderen unverkennbaren Einflüssen — Anregungen durch ihn und seine Schule zum Vorteil des Buches herauszuspüren. Böttgers Patenspruch, daß es „seitens des Lesers die ihm gebührende Anerkennung finden möchte", kann nur aus bester Überzeugung zugestimmt werden. *Heinrich Menzel.*

W. Bulian und E. Fahrenhorst, Metallographie des Magnesiums und seiner Legierungen. Band 8 von „Reine und angewandte Metallkunde in Einzeldarstellungen", herausg. von W. Köster. Berlin: Springer-Verlag 1942. V, 108 S. mit 225 Abb. Preis 12.60 RM.

Die Verfasser haben die dankenswerte Aufgabe übernommen, eine Metallographie der Magnesiumlegierungen zu schreiben. Es kam ihnen dabei ihre große persönliche Erfahrung zugute, auf die sie sich auch beinahe ausschließlich stützten. Da sie viele Methoden selbst ausgearbeitet haben, weist die Beschreibung auch besonders eingehend auf die Schwierigkeiten hin, die derjenige antrifft, der zum ersten Male Schliffe aus diesem Material herstellen will. Hervorzuheben ist zunächst die scharfe Begrenzung des Themas, die im Vorwort festgelegt ist. Dabei ist der Versuch unternommen worden, eine Reihe von Problemen auf rein mikroskopischem Wege einer Lösung entgegenzuführen. Umgekehrt wurde alles vermieden, was nicht unmittelbar in dem das gesamte Gebiet der Technologie des Magnesiums umfassenden, weit verbreiteten We[illegible] „Magnesium und seine Legierungen", herausgegeben von A. Beck, Springer-Verlag 1939, eingehend dargestellt worden ist.

Bis vor nicht allzulanger Zeit galt die mikroskopische Forschung an Leichtmetallegierungen als besonders schwierig, da die Herstellung der Schliffproben als außerordentlich mühevoll angesehen wurde. Es waren zunächst die Aluminiumlegierungen, für die man Schleif-, Polier- und Ätzverfahren ausarbeitete. Nun ist auch für das Magnesium eine Basis geschaffen, um die Kunst der Schliffbearbeitung allen interessierten Kreisen zugänglich zu machen. Die Beschreibungen sind klar. 225 gute Schliffbilder geben einen schönen Überblick über das Aussehen und die Ausdeutung der Schliffe verschiedener Legierungsarten bei verschiedener Wärmebehandlung und Bearbeitung. Dabei werden die Gefügebestandteile ebenso wie fremde Einschlüsse und die Wirkungen von Fehlern in der Bearbeitung aufgezeigt; auch die Mißgriffe, die der Ungeübte beim Schleifen und Ätzen macht, sind nicht vergessen. Das Büchlein ist sehr zu empfehlen. *W. Seith.*

J. Mattauch, Kernphysikalische Tabellen. Mit einer Einführung in die Kernphysik von S. Flügge. Berlin: Springer-Verlag 1942. 163 S. mit 28 Abb. und 8 farbigen Tafeln. Preis 33.— RM., Lw. 37.50 RM.

Die in früheren Zeiten ganz ungewohnte Intensivierung der Forschung, die für die gegenwärtige Periode der exakten Naturwissenschaften so charakteristisch ist, hat auch für die Kernphysik eine wunderbar schnelle Entwicklung herbeigeführt. In wenigen Jahren ist ein Neuland erschlossen worden, dessen Erträge ganz verschiedenen Fachrichtungen zugute kommen. Weit auseinanderliegende Gebiete, wie die Medizin und die Astrophysik, sind an kernphysikalischen Ergebnissen interessiert; denn die neuen Erkenntnisse bieten neue methodische Möglichkeiten für die Erforschung feinster biologischer Vorgänge, vermitteln aber auch neue Einsichten in die gewaltigen, energieliefernden Prozesse der Fixsternwelt. Die ganz ungewöhnliche Anziehungskraft der in der Kernphysik aufgerollten Fragen rührt dabei keineswegs — wie man wohl gelegentlich behauptet hat — von einer Art Mode her. Die Ursache liegt tiefer und muß in dem Bewußtsein gesucht werden, daß wir hier an letzte Dinge rühren und daß in der Lehre von den Kernen die energetische und materielle Welt auf das wunderbarste verknüpft sind.

Bei dieser Sachlage wird das Werk von MATTAUCH und FLÜGGE von allen Seiten, nicht zuletzt vom physikalischen Chemiker, dankbar begrüßt werden. Hier erhält man einen sicheren Führer durch den üppig aufschießenden Blätterwald der kernphysikalischen Literatur, wobei der Name der beiden Verfasser dafür bürgt, daß die Spreu vom Weizen sorgsam gesondert wurde.

Das Buch beginnt mit einer von FLÜGGE geschriebenen Einführung in die Kernphysik. Zunächst werden die stabilen Kerne besprochen: Isotopie, Massendefekt, Kernmasse, relative Häufigkeit, Kernspin, magnetisches Kernmoment und Quadrupolmoment. Anschließend folgen die Kernreaktionen und das Verhalten instabiler Kerne sowie eine Systematik der stabilen Atomkerne. Die Darstellung besitzt die Frische, Anschaulichkeit und Zuverlässigkeit in der Ausführung, die man von den Vorträgen des Verfassers her gewohnt ist und schätzt. Es ist eine schöne Leistung, diese Fülle von Material in gut verständlicher Form, die doch nicht auf theoretische Sauberkeit verzichtet, auf nur 94 Seiten unterzubringen.

Der zweite Teil des Werkes umfaßt Tabellen, denen noch 5 Seiten Erläuterungen vorangeschickt sind. Tabelle I bringt die Eigenschaften der stabilen Isotope, Tabelle II die Ausschließungsgrenzen von wahrscheinlich nicht vorhandenen Isotopen, Tabelle III eine Zusammenstellung massenspektrographischer Dublettmessungen. Dann folgt mit Tabelle IV das Kernstück des Werkes: Eine Übersicht aller bekannten Kernreaktionen, wobei die Eigenschaften der künstlich radioaktiven Kerne durch einen kombinierten Rot-Schwarz-Druck eindeutig gekennzeichnet sind. Ergänzend bringt Tabelle V Ergebnisse für die Spaltung der schwersten Kerne und Tabelle VI schließlich eine Übersicht über die Energiestörungen der Kernreaktionen. Alle Daten in den Tabellen sind durch vollständige Literaturangaben belegt. Auf 8 Tafeln sind schließlich noch die Kurve der Packungsanteile und im Z-N-Diagramm alle bekannten Atomkerne und Kernreaktionen in Mehrfarbendruck wiedergegeben. In diesem tabellarischen Bericht über den gegenwärtigen Stand unseres Wissens steckt eine ungewöhnliche Arbeitsleistung, die MATTAUCH mit der ihm eigenen Sachkenntnis und peinlichen Gewissenhaftigkeit vollbracht hat.

Der Berichterstatter ist überzeugt, daß der Erfolg des Buches die unter den gegenwärtigen Umständen zur Vollendung notwendige außerordentliche Anstrengung von Verfassern und Verlag rechtfertigen wird. Das Werk kann jedenfalls allen Fachgenossen auf das wärmste empfohlen werden. *K. Clusius.*

Fr. Rapatz, Die Edelstähle. Unter Mitarbeit von H. KRAINER und J. FREHSER. 3., stark umgearbeitete Aufl. V, 482 S. mit 212 Abb., 95 Zahlentafeln. Berlin: Springer-Verlag 1942. Preis geb. 22.80 RM.

Nach einleitenden Kapiteln über Gefügelehre und Verformung ist der Inhalt des Buches in drei Hauptteile geschieden: Stähle, nach Legierungselementen geordnet, Stähle, nach den Verwendungsgebieten geordnet, und Gebrauchseigenschaften der Stähle. Diese Kapitel bringen eine außerordentlich große Fülle von Tatsachenmaterial, das übersichtlich und kritisch ausgewählt und geordnet ist. Die reichen persönlichen Erfahrungen der Verfasser und ihrer Mitarbeiter spiegeln sich darin ebenso wider wie ihre große Literaturkenntnis. Dabei sind nicht nur die technischen Eigenschaften und Möglichkeiten im Auge behalten, auch der Physiker und Chemiker findet alles, was ihn in bezug auf Stähle interessieren wird, sei es, daß er sie als Werkstoff für Apparate oder als Gegenstand wissenschaftlicher Untersuchungen benutzen will.

Ganz allgemein wäre zu dem Buch zu sagen, daß das, was in den ersten allgemeinen Kapiteln, und auch vieles, was in den speziellen Absätzen erläutert wird, von ganz allgemeiner Bedeutung für die Betrachtung der Stähle ist und nicht nur für die Edelstähle gilt. Durch die Definition des Edelstahls als solchen, der z. B. als Halbzeug 180.00 RM. je Tonne und als Stab, Blech oder Draht mehr als 240.00 RM. je Tonne zu stehen kommt, erscheint die Abgrenzung vom technischen und wissenschaftlichen Gesichtspunkt sehr willkürlich. Man möchte glauben, daß das Buch nur um ein weniges erweitert zu werden braucht, um das Gesamtgebiet der Stähle zu umfassen. Schon in der vorliegenden Form spricht das Buch meines Erachtens zu einem größeren Leserkreis, als man nach dem Titel annehmen möchte. Gerade die schön durchgearbeiteten Kapitel über Gefügelehre, über die verschiedenen Arten der Wärmebehandlung, wie Glühen, Härten, Anlassen, Vergüten und Einsatzhärten, sind von allgemeiner Bedeutung. Das gleiche gilt für Warm- und Kaltformung und Rekristallisieren. Aus den übrigen, zunächst speziell erscheinenden Kapiteln sei nur auf die ausführliche Beschreibung der Zustandsdiagramme, der elektrischen und magnetischen Eigenschaften, der Zunderung und Korrosion hingewiesen, um auch zu zeigen, in welchem Maße dort ganz allgemein interessierende Erscheinungen besprochen werden.

Eine Kritik an einzelnen Stellen zu üben, ist bei der Besprechung eines so umfassenden Werkes kaum am Platze. Die große Zahl von Tabellen, Zeichnungen und Schliffbildern ergänzen die Ausführungen auf das beste. Das Buch, das in 3. Auflage erscheint und beinahe den Titel einer Metallkunde der Stähle verdient, wird sicherlich viel Freunde gewinnen. *W. Seith.*

Neue Bücher.

Biltz, H., und W. Biltz, Ausführung quantitativer Analysen. 4. Aufl. Leipzig: S. Hirzel 1942. XIX, 434 S. mit 49 Abb. Preis 19.— RM.

Bruining, H., Die Sekundär-Elektronen-Emission fester Körper. Berlin: Springer-Verlag 1942. VII, 126 S. mit 105 Abb. Preis 13.80 RM.

Eggert, J., und H. Gajewski, Einführung in die technische Röntgenphotographie. Leipzig: S. Hirzel 1942. VII, 224 S. mit 102 Abb. Preis 10.— RM.

Greinacher, H., Ergänzungen zur Experimentalphysik. Wien: Springer 1942. X, 181 S. mit 79 Abb. Preis 6.60 RM.

Klemm, W., Anorganische Chemie. 4. Aufl. Berlin: W. de Gruyter (Sammlung Göschen Nr. 37) 1942. 184 S. mit 18 Abb. Preis 1.62 RM.

Kortüm, G., Kolorimetrie und Spektralphotometrie. Berlin: Springer-Verlag 1942. VI, 209 S. mit 94 Abb. Preis 12.60 RM.

Lange, J., Einführung in die physikalische Chemie. Wien: Springer 1942. VIII, 204 S. mit 98 Abb. Preis 9.60 RM.

Stuart, H. A., Kurzes Lehrbuch der Physik. Berlin: Springer-Verlag 1942. VII, 269 S. mit 378 Abb. Preis 9.60 RM.

Für die Schriftleitung verantwortlich: Professor Dr. Max Bodenstein, Berlin NW 7, Bunsenstraße 1.
Für die Anzeigen verantwortlich: Kurt Schuster, Leipzig. — Anzeigenpreise laut Preisliste Nr. 2.
Verlag: Akademische Verlagsgesellschaft Becker & Erler Kom.-Ges., Leipzig C 1, Sternwartenstraße 8.
Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.